

**ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**

**Publication number:** JP10289784

**Publication date:** 1998-10-27

**Inventor:** SATO YOSHIHARU

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

**- International:** *H05B33/04; G09F9/30; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; H01L27/32; H05B33/04; G09F9/30; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/26; H01L27/28; (IPC1-7): H05B33/12; G09F9/30; H05B33/04; H05B33/26*

**- European:**

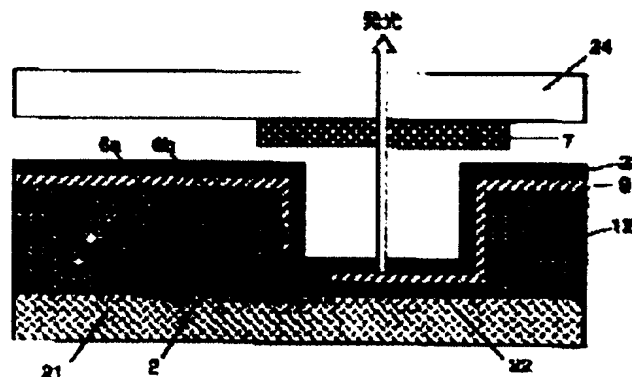
**Application number:** JP19970095424 19970414

**Priority number(s):** JP19970095424 19970414

Report a data error here

**Abstract of JP10289784**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve a display state and raise the yield of a panel for reducing production cost by constituting such that a transparent support body having a luminous conversion layer is provided, so as to be faced to an insulation substrate having an organic electroluminescent cell made of an organic luminous layer or the like clamped with a cathode and an anode, and an active matrix circuit element for driving the cell, respectively at an upper level. **SOLUTION:** TFTs 2 to 6, and an organic electroluminescent cell clamped with a lower electrode 22 and an upper electrode 23, and formed out of an organic luminous layer 9 for forming each pixel are arranged on the insulation substrate 21 made of a glass panel, silicon wafer or the like. Furthermore, the upper electrode 23 formed so as to have transmissivity in a visible ray zone and used as a cathode is preferably a laminate of a low work function material layer, such as Mg and Al coming in contact with the organic luminous layer 9 and giving a work function equal to or below 4 eV, and a transparent conductive layer such as ITO and ZnO, thereby improving electron injection efficiency. Also, a transparent support body 24 with a fluorescent conversion layer, containing a fluorescent pigment or a color filter luminous conversion layer 7, and the insulation substrate 21 are kept at the prescribed gap from each other via a spacer.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289784

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 5 B 33/12

H 0 5 B 33/12

G 0 9 F 9/30

3 6 5

G 0 9 F 9/30

3 6 5 B

I 1 0 5 B 33/04

I 1 0 5 B 33/04

33/26

33/26

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-95424

(22) 出願日 平成9年(1997)4月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

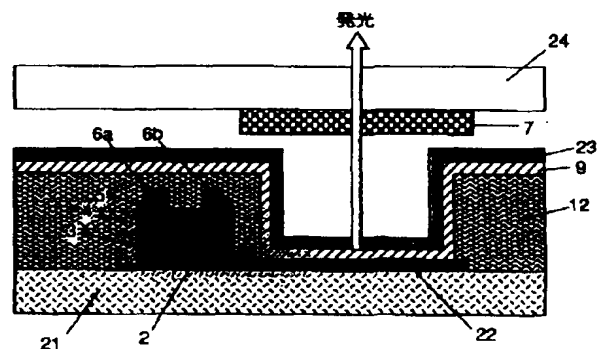
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた表示能力を有する有機電界発光素子を、歩留まり良く低コストで製造する。

【解決手段】 アクティブ・マトリクス回路および有機電界発光セルを形成した絶縁性基板と、発光変換層を設けた透明支持基板を対向して設けたことを特徴とする有機電界発光素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも有機発光層から成る有機電界発光セルと、前記絶縁性基板上に有機電界発光セルを駆動するアクティブ・マトリクス回路を設けた有機電界発光素子であって、透明支持体を前記絶縁性基板と対向して配置させ、有機電界発光セルからの発光を変換する発光変換層を透明支持体上に設けたことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 前記陽極が有機電界発光セルの絶縁性基板側に設けられており、前記陰極が有機電界発光セルの透明支持体側に設けられており、陰極が400～800nmの可視光領域で60%以上の透過率を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 前記陰極が、4.0eV以下の低仕事関数材料から成る層と透明導電層が積層されたものであり、低仕事関数材料層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 前記低仕事関数材料層の膜厚が、1～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項3記載の有機電界発光素子。

【請求項5】 前記低仕事関数材料層が、マグネシウム合金、アルミニウム合金から選ばれることを特徴とする請求項3乃至4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記陰極が、有機発光層に接触する界面層と透明導電層が積層されたものであり、前記界面層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物または酸化物から成り、膜厚が0.2～10nmの範囲にあることを特徴とする請求項2記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 前記透明導電層が、インジウム及び／またはスズの酸化物、または亜鉛酸化物から選ばれることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 前記陽極が、4.6eV以上の仕事関数を有する金属から成ることを特徴とする請求項2～7のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 前記陽極が、4.6eV以上の仕事関数を有する高仕事関数金属層と $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 以下の抵抗率を有する低抵抗層が積層されたものであり、高仕事関数金属層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項2～8のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 前記陰極が有機電界発光セルの絶縁性基板側に設けられており、前記陽極が有機電界発光セルの透明支持体側に設けられており、陽極が400～800nmの可視光領域で60%以上の透過率を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項11】 前記陽極が、インジウム及び／またはスズの酸化物、または亜鉛酸化物から選ばれることを特徴とする請求項10に記載の有機電界発光素子。

【請求項12】 前記陰極が、4.0eV以下の仕事関数を有する低仕事関数材料層と $10^{-5}\Omega\text{cm}$ 以下の抵抗率を有する低抵抗層が積層されたものであり、低仕事関数材料層が有機発光層に接触していることを特徴とする請求項10乃至11のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項13】 前記低仕事関数材料層の膜厚が、2～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の有機電界発光素子。

【請求項14】 前記低仕事関数材料が、マグネシウム合金、アルミニウム合金から選ばれることを特徴とする請求項12～13のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項15】 前記陰極が、有機発光層に接触する界面層と透明導電層が積層されたものであり、前記界面層がアルカリ金属またはアルカリ土類金属のフッ化物または酸化物から成り、膜厚が0.2～10nmの範囲にあることを特徴とする請求項10記載の有機電界発光素子。

【請求項16】 前記絶縁性基板がガラス基板であることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項17】 前記絶縁性基板がシリコン基板であることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項18】 前記アクティブ・マトリクス回路部分が、絶縁層により被覆されていることを特徴とする請求項1～17のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項19】 有機電界発光セルの外表面が、透明な絶縁膜で保護されていることを特徴とする請求項1～18のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項20】 前記透明絶縁膜が無機酸化物、無機窒化物、またはそれらの混合物から成ることを特徴とする請求項19に記載の有機電界発光素子。

【請求項21】 前記透明絶縁膜がフッ素含有高分子から成ることを特徴とする請求項19～20に記載の有機電界発光素子。

【請求項22】 前記透明支持体がガラス基板であることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項23】 前記発光変換層がカラーフィルタから成ることを特徴とする請求項1～22のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項24】 前記発光変換層が蛍光色素を含有する蛍光変換層から成ることを特徴とする請求項1～22のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

【請求項25】 前記絶縁性基板と前記透明支持体との間の距離が1～20 $\mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～24のいずれか1項に記載の有機電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光（EL）素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素（Eu、Ce、Tb、Sm等）をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要（50～1000Hz）、
  - 2) 駆動電圧が高い（～200V）、
  - 3) フルカラー化が困難（特に青色）、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ（p-フェニレンビニレン）（Nature, 347巻, 539頁, 1990年他）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレンビニレン〕（Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年他）、ポリ（3-アルキルチオフェン）（Jpn. J. Appl. Phys. 30巻, L1938頁, 1991年他）等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルbazol等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子（応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年）の開発も行われている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること（J. Appl. Phys. 65巻, 3610頁, 1989年）等も行われている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の様な有機電界発光素子をディスプレイパネルとして用いるためには、一般にマトリクスアドレス方式（特開平2-66873号

公報；電気通信学会技術研究報告, OME89-46, 37, 1989年）が採用されるが、画素数の増加とともに、輝度がデューティ比の減少とともに減少する（電気通信学会技術研究報告, OME88-47, 35, 1988年）ことや、クロストークが起きることが実用上大きな問題となっている。さらには、走査線数の増加とともに、ダイナミック駆動時には瞬間的に高輝度発光させる必要が生じ、結果として、駆動電圧の増加と電力変換効率の低下を招く。

【0006】この単純マトリクス駆動方式の問題を解決するために、有機電界発光素子をアクティブ・マトリクス回路で駆動することが考えられる（特開平6-325869号公報；特開平7-122360号公報；特開平7-122361号公報；特開平7-122362号公報；特開平8-54836号公報；特開平8-330600号公報）。しかしながら、フルカラー化に関しては大きな問題点がある。

【0007】これまでに、フルカラー化の方式についてはいくつかの提案がなされている：

- 1) 有機発光素子を各発光色（RGB）に応じてパターンニングして平面配置する方式（Appl. Phys. Lett., 69巻, 3117頁, 1996年）、
- 2) 微小共振器構造を用いる方式（Jpn. J. Appl. Phys. 34巻, L1234頁, 1995年）、
- 3) 白色発光素子とカラーフィルタを組み合わせる方式（特開平7-142169号公報）、
- 4) 青色発光素子と蛍光変換層を組み合わせる方式（特開平3-152897号公報）、
- 5) RGB発光層を積層する方式（フランス特許第2, 728, 082号）。

【0008】1)の方式は、プロセス上有機層に適用することが困難であり、2)の方式は高価なハーフミラーを必要とすること視野角により波長がずれるという問題を有している。3)の方式では、積層型にすることで、RGB各発光層の配線を垂直方向に絶縁をとる必要が生じ、配線が非常に複雑になる。3)及び4)の方式では、有機層はベタに形成できることから、両方式が現在のところフルカラーパネルに採用可能な方式である。

【0009】フルカラーパネルは、QVGA仕様（320×240ドット）以上のレベルの画素数が想定されるので、基本的にはアクティブ・マトリクス駆動型になる。前述の3)及び4)の方式をアクティブ・マトリクス回路と両立させる方法が必要である。これまでに、開示されている方法（特開平6-325869号公報）では、各画素の有機電界発光セルがアクティブ・マトリクス駆動回路の素子（TFT）と同一基板上に形成され、かつ、発光変換層（カラーフィルタ層または蛍光変換層）が基板の外側か素子側に形成されている。図1は従来の一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は透明基板、2～6はTFT、7は発

光変換層、8は陽極、9は有機発光層、10は陰極、11は背面支持体を各々表わす。

【0010】しかしながら、TFTの製造プロセスを考えると、発光変換層の作製工程はTFT形成の後となるが、発光変換層のパターニング時に使用するアルカリ等の現像液で既に形成したTFTに損傷があるために、TFT部分にウェットプロセスに耐える保護膜を形成しなければならない。また、パネルとしての歩留まりを考えると、パネル全体の歩留まりは、TFT歩留まりと発光変換層歩留まりのかけ算になるために、相当程度低くなることが予想される。

#### 【0011】

【課題を解決する手段】上述の、製造工程上の歩留まりの問題は、フルカラーパネルの実現のために克服しなければならない課題である。本発明者等は上記実状に鑑み、パネル全体の製造歩留まりが低下しない、アクティブ・マトリクス駆動が可能でフルカラー表示が出来る有機電界発光素子を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、絶縁性基板上に、陽極及び陰極により挟持された、少なくとも有機発光層から成る有機電界発光セルと、前記基板上に有機電界発光セルを駆動するアクティブ・マトリクス回路を設けた有機電界発光素子であって、透明支持体を前記基板と対向して配置させ、有機電界発光セルからの発光を変換する発光変換層を前記透明支持体上に設けたことを特徴とする有機電界発光素子に存する。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機電界発光素子について添付図面に従い説明する。図2は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、21は基板、2～6はTFT、22は下部電極、9は有機発光層、23は上部電極、24は透明支持体を各々表わす。基板21は有機電界発光セルとTFT部分の支持体となるものであり、TFT製造工程（非晶質シリコン、多結晶シリコン、CdSe等の成膜）でのプロセス温度を考慮すると、200℃以上の耐熱性のあるものが好ましく、石英やガラスの板、シリコンウェハ等が用いられる。特にシリコンウェハを用いると多結晶シリコンTFTを予め高精細に形成できる利点がある。TFT以外のアクティブマトリクス回路も本発明には使用可能であり、例えば、金属/絶縁体/金属(MIM)素子によるアクティブ駆動も可能である。非晶質シリコンではプロセス温度が低くなるために、前記基板以外に樹脂基板も使用できる。但し、樹脂基板の場合にはガスバリア性が必要となるために、基板の少なくとも片面にはシリコン酸化物やシリコン窒化物等によるガスバリア層を設ける必要がある。

【0013】TFTの構造は、図2には、逆スタガ型と呼ばれるものを示してある。ゲート電極2、ゲート絶縁膜3、半導体層4、オーミックコンタクト層5、ソース

及びドレイン電極6a、6bから成る。図2には最終段のTFTしか示していないが、有機電界発光セルをアクティブ駆動させるためには、少なくとも2個のスイッチング用TFTと1個のコンデンサが必要である。具体的な回路構成例を図3に示す。図3のアクティブ駆動回路を平面状に模式的に示したものを図4に示す。

【0014】基板21上には各画素を形成する、下部電極22及び上部電極23に挟まれた有機発光層9から成る有機電界発光セルが設けられる。有機発光セルからの発光は上部電極を通して取り出されるので、上部電極は可視領域(400～800nm)において60%以上の透過率をもつ必要がある。有機発光層から発光を得るためには、各電極から正孔及び電子を注入して有機発光層中で再結合させて有機発光層の構成分子を励起させる必要がある。本発明においては、以下に示す二通りの電荷注入の方法が考案される：

A. 下部電極を陽極として、上部電極を陰極とする。

B. 下部電極を陰極として、上部電極を陽極とする。

方法A及び方法Bいずれにおいても、上部電極が可視領域において透明性を有することが必要なことは既述した通りである。以下、各方法における素子構成について詳述する。

【0015】<方法A>下部電極(陽極)には透明性が要求されないので、通常、正孔注入に必要とされる仕事関数を満たす金属が用いられる。仕事関数の値としては4.6eV以上が望ましく、この値を満たす金属は、例えば、化学便覧(日本化学会編第3版の基礎編II、493～494頁、丸善、1984年)によれば、金、銀、銅、イリジウム、モリブデン、ニオブ、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、ルテニウム、タンタル、タングステン等の金属やそれらの合金、インジウム及び/またはスズの酸化物(ITOと以下略す)等の金属酸化物やヨウ化銅、あるいは、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子が挙げられる。また、配線抵抗を下げるために上記の金属を他の低抵抗導電材料の上に積層して全体としての抵抗を下げることも可能である。下部電極の膜厚は、通常、5～1000nm、好ましくは10～500nm程度である。

【0016】上部電極(陰極)としては透明電極が必要であるが、電子を効率よく注入するためには、4.0eV以下の仕事関数を有する材料が望ましい。しかしながら、ITOやZnOの様な透明酸化物導電体の仕事関数は4.6eV以上であり、陰極として用いることは困難である。そこで、4.0eV以下の仕事関数材料を十分な透過率を有する程度に薄膜化して有機発光層の上に形成し、その上に前記透明導電膜を積層することが有効な方法であることを見出した。前記の4.0eV以下の低仕事関数材料としては、同じく、化学便覧によれば、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、エルビ

ウム、ユーロビウム、ガドリニウム、ハフニウム、インジウム、ランタン、マグネシウム、マンガン、ネオジウム、スカンジウム、サマリウム、イットリウム、亜鉛、ジルコニウム等の金属や、これらの金属と先に挙げた仕事関数が4.6 eV以上の値を有する金属との合金組成物も使用される。また、LaB<sub>6</sub>等の化合物材料もこの目的で可能である。この低仕事関数材料層の膜厚は、透明性の要請から、1~100 nm、好ましくは0.5~50 nm程度である。この低仕事関数材料層の上に前述のITO、ZnO等の透明導電層が、膜厚5~1000 nm、好ましくは10~500 nm程度で積層される。各下部電極に対してスイッチング及びメモリー機能を有するアクティブ駆動回路が基板上に形成されているので、上部電極については表示面積全体にわたってベタの成膜で構わない。

【0017】上記の低仕事関数材料層の代わりに、トンネル障壁効果により陰極から発光層への電子注入を容易にする界面層を用いてもよい。この目的に使用される材料としては、LiFやNaF等のアルカリ金属フッ化物、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>等のアルカリ土類金属のフッ化物、Li<sub>2</sub>O等のアルカリ金属酸化物、MgO、BaO等のアルカリ土類金属の酸化物から成り、これらの材料絶縁性であることから、膜厚としては0.2~10 nmの範囲が好ましい。

【0018】下部電極、上部電極の形成方法は、抵抗加熱方式または電子ビーム方式による真空蒸着法、スパッター法、ECRスパッター法、イオンビームスパッター法等が用いられる。次に、有機発光層9の構造について説明する。発光材料を単層で形成することも可能であるが、発光効率を高くするためには、正孔輸送層と電子輸送層を少なくとも含む構造が望ましい。図5は本発明に用いられる一般的な有機電界発光セルの構造例を模式的に示す断面図であり、21は基板、22は下部電極（陽極）、41は正孔輸送層、42は電子輸送層、23は上部電極（陰極）を各々表わす。

【0019】正孔輸送層41の材料に要求される条件としては、下部電極22からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、T<sub>g</sub>として70℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0020】このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン等の3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物（特開昭59-19439

3号公報）、4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン（特開平5-234681号公報）、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン（米国特許第4,923,774号）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）ビフェニル-4,4'-ジアミン等の芳香族ジアミン（米国特許第4,764,625号）、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -テトラメチル- $\alpha,\alpha'$ -ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-*p*-キシレン（特開平3-269084号公報）、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体（特開平4-129271号公報）、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物（特開平4-175395号公報）、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン（特開平4-264189号公報）、スチリル構造を有する芳香族ジアミン（特開平4-290851号公報）、チオフェン基で芳香族3級アミンユニットを連結したもの（特開平4-304466号公報）、スターバースト型芳香族トリアミン（特開平4-308688号公報）、ベンジルフェニル化合物（特開平4-364153号公報）、フルオレン基で3級アミンを連結したもの（特開平5-25473号公報）、トリアミン化合物（特開平5-239455号公報）、ビスジピリジルアミノビフェニル（特開平5-320634号公報）、N,N,N'-トリフェニルアミン誘導体（特開平6-1972号公報）、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン（特開平7-138562号公報）、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体（特開平7-252474号公報）、ヒドラゾン化合物（特開平2-311591号公報）、シラザン化合物（米国特許第4,950,950号公報）、シラナミン誘導体（特開平6-49079号公報）、ホスファミン誘導体（特開平6-25659号公報）、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0021】上記の化合物以外に、正孔輸送層41の材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン（Appl. Phys. Lett., 59巻, 2760頁, 1991年）、ポリフォスファゼン（特開平5-310949号公報）、ポリアミド（特開平5-310949号公報）、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平7-53953号公報）、トリフェニルアミン骨格を有する高分子（特開平4-133065号公報）、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子（Synthetic Metals, 55-57巻, 4163頁, 1993年）、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート（J. Polym. Sci., Polym. C

hem. Ed., 21巻, 969頁, 1983年)等の高分子材料が挙げられる。

【0022】上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記下部電極22上に積層することにより正孔輸送層41を形成する。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピニング法などの方法により陽極22上に塗布し、乾燥して正孔輸送層41を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0023】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた基板1上の陽極22上に正孔輸送層4を形成させる。上記正孔輸送層41を形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/または金属塩(特開平4-320484号公報)、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体(特開平5-295361号公報)、フラーレン類(特開平5-331458号公報)等を $10^{-3}$ ~10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0024】正孔輸送層41の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このような薄膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。下部電極22と正孔輸送層41のコンタクトを向上させるために、図6に示す様に、陽極バッファ層40を設けることが考えられる。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。この目的のために、これまでにポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-308688号公報)、ヒドラゾン化合物(特開平4-320483号公報)、アルコキシ置換の芳香族ジアミン誘導体(特開平4-220995号公報)、p-(9-アントリル)-N,N-ジ-*p*-トリルアニリン(特開平3-111485号公報)、ポリチエニレンビニレンやポリ-*p*-フェニレンビニレン(特開平4-145192号公報)、ポリアニリン(App

1. Phys. Lett., 64巻, 1245頁, 1994年参照)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(特開平8-31573号公報)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(第43回応用物理学関係連合講演会, 27a-SY-9, 1996年)が報告されている。

【0025】上記陽極バッファ層材料としてよく使用される化合物としては、ポルフィリン化合物またはフタロシアニン化合物が挙げられる。これらの化合物は中心金属を有していてもよいし、無金属のものでもよい。好ましいこれらの化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる: ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンコバルト(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)

5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィンバナジウム(IV)オキシド

5, 10, 15, 20-テトラ(4-ピリジル)-21H, 23H-ポルフィン

29H, 31H-フタロシアニン

銅(II) フタロシアニン

亜鉛(II) フタロシアニン

チタンフタロシアニンオキシド

マグネシウムフタロシアニン

鉛フタロシアニン

銅(II) 4, 4', 4'', 4'''-テトラアザ-29H, 31H-フタロシアニン

【0026】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層40の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは10~50nmである。

【0027】正孔輸送層41の上には電子輸送層42が設けられる。電子輸送層は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層42に用いられる電子輸送性化合物としては、上部電極(陰極)23からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れたトラップとなる不純物が製造時或使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0028】このような条件を満たす材料としては、テ

トラフエニルプタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、混合配位子アルミニウムキレート錯体（特開平5-198377号公報、特開平5-198378号公報、特開平5-214332号公報、特開平6-172751号公報）シクロヘンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）、p-フェニレン化合物（特開平3-33183号公報）、チアジアゾロピリジン誘導体（特開平3-37292号公報）、ピロロピリジン誘導体（特開平3-37293号公報）、ナフチリジン誘導体（特開平3-203982号公報）、シロール誘導体（日本化学会第70春季年会、2D102及び2D103、1996年）などが挙げられる。

【0029】電子輸送層42の膜厚は、通常、10～200nm、好ましくは30～100nmである。電子輸送層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること（J. Appl. Phys., 65巻、3610頁、1989年）等が行われている。この方法の利点は、

- 1) 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、
- 2) 蛍光色素の選択により発光波長が可変、
- 3) 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、
- 4) 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、等が挙げられる。

【0030】素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記電子輸送材料をホスト材料として、蛍光色素をドーブすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して0.1～10重量%ドーブすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。

【0031】ホスト材料としては、例えば、電子輸送層42がその役割を果たす場合、前述の電子輸送性化合物が挙げられ、正孔輸送層41がホスト材料としての役割を果たす場合、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物が挙げられる。上記ドーバントが正孔輸送層および/または電子輸送層中にドーブされる場合、各層の膜厚方向において均一にドーブされるが、膜厚方向において濃度分布があっても構わない。例えば、正孔輸送層との界面近傍にのみドーブしたり、逆に、陰極界面近傍にドーブしてもよい。

【0032】本発明においては、フルカラー発光を達成するために、以下の2つの方法が考えられる。一つは、素子を白色発光させ、その白色光を、発光変換層としてカラフィルタを用いて青、緑、赤の3色に分解する方法である。もう一つの方法としては、素子を青色発光させて、その青色光を、発光変換層として蛍光変換層を用いることにより、青はそのままの色で取り出し、緑と赤については緑色蛍光材料と赤色蛍光材料により色変換を行うことにより、青、緑、赤の3色を得る。従って、有機発光層としては白色発光または青色発光が可能な層構成とする必要がある。この目的のために、例えば、電子輸送層に発光機能をもたせて、以下の層構成とすることができる。

【0033】白色発光の場合には、図7に示すように、例えば、電子輸送層42を3つの領域42a、42b、42cに分けて、正孔輸送層41に接する方から青色発光層42a、緑色発光層42b、赤色発光層42cとすれば、各層からの発光が重ね合わさって白色発光を得ることができる。白色の色バランスを取るためには、青から赤の各発光層の膜厚を調整することで容易にできる。各色の発光層に用いられる材料としては、既述した電子輸送層に用いられるホスト材料、さらには、ドーブ色素と組み合わせて使用することができる。

【0034】青色発光の場合には、既に挙げた電子輸送層材料のなかで、青色蛍光を示すホスト材料と、必要に応じて、青色蛍光色素をドーブした電子輸送層を形成することで、図5および図6に示した構造により、青色発光を得ることができる。有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、電子輸送層42の上にさらに電子注入層43を積層することもできる（図8参照）。この電子注入層43に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な電子輸送材料としては、既に電子輸送層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体（Appl. Phys. Lett., 55巻、1489頁、1989年他）やそれらをポリメタクリル酸メチル（PMA）等の樹脂に分散した系（Appl. Phys. Lett., 61巻、2793頁、1992年）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2



ートプチルー9、10-N、N'-ージシアノアントラキノンジイミン (Phys. Stat. Sol.

(a)、142巻、489頁、1994年)、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子注入層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0035】<方法B>下部電極(陰極)には透明性が要求されないので、通常、電子注入に必要とされる仕事関数を満たす金属が用いられる。仕事関数の値としては、4.0eV以下が望ましいが、この値を満たす金属は酸化されやすく、表面に酸化膜が生成すると電子注入が困難になる場合が多い。また、低仕事関数金属をウェットプロセスを用いてパターンニングする際に、表面酸化や腐食は避けられないと考えられる。従って、下部電極の表面部分のみを低仕事関数材料層として、大半の部分は低抵抗の金属、例えば、銅、アルミニウム等で形成することが望ましい。この低仕事関数材料層の膜厚は、2~100nm、好ましくは5~50nm程度である。

【0036】この場合、低仕事関数材料層は、例えば、真空蒸着方法で形成することが可能である。図2に示す様に、アクティブ駆動用のTFTのソース及びドレイン電極は、上部電極との短絡を防ぐために絶縁性保護膜12で被覆される。この絶縁性保護膜は下部電極の部分以外は、完全に覆う格好となる。TFT部分とこの絶縁性保護膜を合わせると、下部電極から絶縁性保護膜の頂上までの距離は3 $\mu$ m程度となる。低仕事関数材料層の膜厚は、前述の様に非常に薄いので、真空蒸着法では壁端部で容易に段差切れを起こすので、電気的には下部電極上の部分だけが接続される。絶縁性保護膜の上に形成された部分は、電気的には絶縁状態なので、発光には何の寄与もしない。

【0037】前記低仕事関数材料としては、方法Aで挙げた材料が用いられる。また、上記低仕事関数層の代わりに、方法Aで示した界面層を用いることができる。材料と膜厚については、方法Aですでに述べてある。上部電極(陽極)としては透明電極が必要であるが、正孔を効率よく注入するためには、4.6eV以上の仕事関数を有する材料が望ましい。この目的のためには、ITOやZnOの様な透明酸化物導電材料が使用される。透明酸化物導電による上部電極を形成する前に、より仕事関数の高い金属(金、パラジウム等)を半透明状態で形成して、素子特性を向上させてもよい。

【0038】上部電極の形成方法としては、先に述べた絶縁性保護膜の壁側面にも段差切れを起こすことなく成膜されることが必要なので、スパッタ法の様に低真空度でつきまわりよく成膜できる方法が望ましい。上部透明導電層は、膜厚5~1000nm、好ましくは10~500nm程度で積層される。また上部電極については表示面積全体にわたってベタの成膜で構わない。

【0039】有機発光層9の構造については、方法Aで

述べた層構成と逆の積層順になる。すなわち、図5の構成においては、基板、下部電極、電子輸送層、正孔輸送層、上部電極の順となる。図6、図7の構造についても同様である。最後に、発光変換層7及びそれが形成される透明支持体24について説明する。透明支持体の役割は、発光変換層を支持して有機電界発光セルからの発光を取り出すことに加えて、素子を封止するための外気から遮断する機能を兼ね備えている。この目的のためには、ガラス、石英、適当なガスバリア層をコートした樹脂が使用されるが、一般的には、ガラス板が、コスト、耐熱性、耐薬品性を考慮すると好ましい。

【0040】発光変換層については、既述した様に2つの方式がある。白色発光素子と組み合わせる場合には、カラーフィルタをブラックマトリックスとともに前記透明支持体上に形成する。形成方法は既存のカラーフィルタ技術と何ら変わるところはない。蛍光変換層の場合には、顔料の代わりに蛍光色素を樹脂媒体に分散したものが用いられる。蛍光変換と同時にカラーフィルタの機能をもたせることも可能である。

【0041】上記の様にして作製された、有機電界発光素子を支持する絶縁性基板と発光変換層が形成された透明支持体は、適当なスペーサと熱硬化または光硬化樹脂等により外気より遮断されて封止されるが、その際にスペーサとしては1~20 $\mu$ mのサイズのものをを用いて、絶縁性基板と透明支持体間の距離を規定することが好ましい。1 $\mu$ m未満の距離では、取り扱いの際に素子に損傷を与える可能性があり、20 $\mu$ m以上の距離では、視野角により有機電界発光素子が形成する発光部分と透明支持体上の発光変換層の水平方向の位置ずれが起きる。

【0042】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。以下に有機電界発光素子の製作例を示す。

【0043】実施例1(方法A)

方法Aに従って、以下に示すプロセスで素子を作製した。TFT素子の設計としては、図3に示した回路図において、第1のTFTのゲート長を20ミクロン、ゲート幅を100ミクロンとし、第2のTFTのゲート長を20ミクロン、ゲート幅を600ミクロンとした。画素面積は600ミクロン×600ミクロン、画素間隔は800ミクロン×800ミクロンで、開口率を56%とした。

【0044】以下に各製作工程について、図8に従って説明する。

(a) 下部電極及びゲート電極形成工程

無アルカリガラス(コーニング社製7059)基板上に、Alを膜厚200nmで抵抗加熱法により真空蒸着したものに、さらにAuをAl膜上に膜厚20nmで積層したものを、通常の写真リソグラフィ技術とウェ

ットエッチング技術により下部電極（陽極）22及びのゲート電極のパターニングを行った。この下部電極（陽極）の仕事関数を、理研計器製表面分析装置（AC-1）で測定したところ4.8eVであった。  
【0045】（b）ゲート絶縁膜、半導体層、オーミックコンタクト層成膜工程

工程（a）で作製した基板を、プラズマCVD装置にセットし、以下の表-1に示す条件で各層3b、4b、5bを連続成膜した。

【0046】

【表1】

表-1

成膜条件	1. SiNx 層	2. i 層 a-Si	3. n <sup>+</sup> 層 a-Si
<ガス流量>			
SiH <sub>4</sub>	10	20	10
NH <sub>3</sub>	100	—	—
H <sub>2</sub>	—	20	—
PH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> (0.1%)	—	—	100
基板温度 [℃]	300	280	280
成膜圧力 [Torr]	0.25	0.15	0.33
電力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	0.14	0.08	0.08
膜厚 [nm]	300	100	50

【0047】（c）a-Si パターニング工程  
上記のプラズマCVD装置から基板を取り出して、通常のフォトリソグラフィ技術とSF<sub>6</sub> ガスを用いたプラズマエッチングによりa-Siのパターニングを行った。

（d）ソース及びドレイン電極形成工程  
通常のフォトリソグラフィ技術と電子ビーム蒸着により、50nmのCr層と100nmのAl層とを順次積層したドレイン及びソース電極を形成した。

【0048】（e）n<sup>+</sup> a-Si 層エッチオフ工程  
通常のフォトリソグラフィ技術とSF<sub>6</sub> ガスを用いたプラズマエッチングにより、ソース及びドレイン電極をマスクとしてn<sup>+</sup> a-Siの層のエッチングを行い、チャンネルを形成した。上記工程（a）～工程（e）で作製した有機電界発光パネルのa-Si TFTの特性を評価したところ、移動度（μFE）は0.5cm<sup>2</sup>/V・sec、しきい値は3Vであった。

【0049】（f）アクティブ・マトリクス回路保護用の絶縁膜形成工程

アルカリ現像型透明耐熱レジスト材料（新日鉄化学（株）製；V-259PA）を用いて通常のフォトリソグラフィ技術により膜厚1.3μmの絶縁層を形成した。

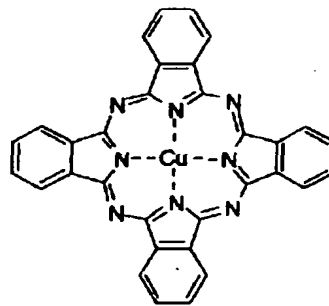
（g）有機電界発光層成膜工程（白色発光セル）  
工程（f）までで出来上がった駆動回路基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、純水で水洗、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、蒸着部分を限定する密着マスクをつけて真空蒸着装置内に設置し、装置

内の真空度が2×10<sup>-6</sup>Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

【0050】以下、図7に示す構造の白色発光機能を有する有機電界発光素子部分を作製した。上記真空装置内に配置されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアン（H1）（結晶形はβ型）を加熱して蒸着を行った。真空度2×10<sup>-6</sup>Torr（約2.7×10<sup>-4</sup>Pa）、蒸着速度0.3nm/秒で蒸着を行ない、膜厚20nmの陽極バッファ層40を得た。

【0051】

【化1】

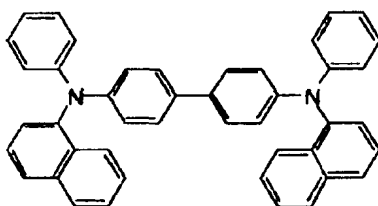


（H1）

【0052】次に、前記装置内に配置されたセラミックろつぽに入れた、以下に示す、4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（H2）をろつぽの周

【0053】

【化2】

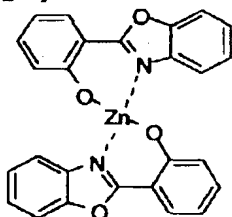


(H2)

【0054】 用のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $250 \sim 260^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $1.7 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度  $0.3 \sim 0.5 \text{ nm/秒}$  で膜厚  $60 \text{ nm}$  の正孔輸送層41を得た。青色発光機能を有する電子輸送層42aの材料として、以下の構造式に示す亜鉛オキサジアゾール錯体(E1)を、るつぼ温度は  $200 \sim 210^\circ\text{C}$  の範囲で制

【0055】

【化3】



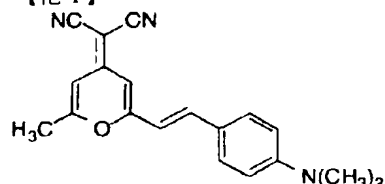
(E1)

【0056】 御し、蒸着時の真空度は  $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.2 \sim 0.3 \text{ nm/秒}$  で、蒸着された青色発光層の膜厚は  $30 \text{ nm}$  であった。次に、緑色発光層42bを形成する材料として、以下に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)を同様にして蒸着した。この時のるつぼ温度は  $270 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $1.5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/秒}$ 、膜厚  $15 \text{ nm}$  で青色発光層42aの上に積層した。

【0057】 発光層の最後として、赤色発光層42cを、ホスト材料としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体(E2)を、ドープ色素として、以下の構造式に示す4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)(D1)を用いた。

【0058】

【化4】



(D1)

【0059】 この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノ

リン錯体のるつぼ温度は  $270 \sim 300^\circ\text{C}$  の範囲で、DCMのるつぼ温度は  $100 \sim 110^\circ\text{C}$  の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $1.3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $1.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着速度は  $0.1 \text{ nm/秒}$  で、膜厚  $15 \text{ nm}$  で緑色発光層42cの上に積層した。DCMがアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に含有された量は2重量%であった。上記の陽極バッファ層40、正孔輸送層41及び各電子輸送層42a~42cを真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0060】 (h) 上部電極形成工程

ここで、電子輸送層42までの蒸着を行った素子を、上部電極の蒸着領域及び電極取り出し部を規定するシャドーマスクに交換した後、素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ) 以下になるまで排気した。続いて、陰極4として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚  $20 \text{ nm}$  となるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度  $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  (約  $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ )、蒸着時間3分20秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は  $10:1.4$  とした。この組成のマグネシウム合金の仕事関数は、 $3.6 \text{ eV}$  であった。引き続き、素子をスパッタ装置に移動させ、ITO膜を  $150 \text{ nm}$  の膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して上部電極23を完成させた。スパッタは通常のRFマグネトロンスパッタ法により、素子は加熱せずに行った。ITOのスパッタ条件としては、アルゴン-酸素の混合ガス(酸素濃度  $0.1\%$ )、圧力  $3 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  (約  $0.4 \text{ Pa}$ )、電力密度  $0.1 \text{ W/cm}^2$ 、ターゲットと基板間距離はプラズマダメージを防ぐために  $10 \text{ cm}$  とした。上記のようにして得られたITO膜の仕事関数は  $4.7 \text{ eV}$  であった。

【0061】 (i) 保護膜形成工程

上部電極まで形成した素子上に、さらに、同じスパッタ装置内でターゲットを  $\text{SiO}_2$  として、透明な  $\text{SiO}_2$  保護膜を膜厚  $1000 \text{ nm}$  で形成した。

(j) 封止工程

工程(i)まで終了した素子を、ドライ窒素で置換したボックス内に取り出し、予め、発光変換層としてカラーフィルタ(青、緑、赤)を有機電界発光セルの電極パターンと一致する様にパターンニングしたガラス基板を、周辺部に光硬化性樹脂を塗布したTFEと有機発光セル基板と、マーカーにより位置合わせを行った後、UV露光し硬化処理を完成した。この時、光硬化樹脂に直径  $5 \mu$

mのシリカビーズを分散させることにより、有機発光セル基板とカラーフィルタ基板との距離を $5\mu\text{m}$ と設定した。カラーフィルタは通常知られている方法に従って、カラーレジストを用いて形成し、その上に透明平滑化層を設け、全膜厚は $3\mu\text{m}$ とした。

【0062】上記の工程で完成した、有機電界発光素子を駆動させたところ、各カラーフィルタ層で変換された赤、緑、青の発光が確認できた。また、青、緑、赤の各サブピクセルの発光輝度を階調制御することにより、フルカラー画像を達成できた。

#### 実施例2（方法B）

方法Bに従って、以下に示すプロセスで素子を作製した。TFE素子の設計は、実施例1と同じである。以下に各製作工程について、図8に従って説明する。

##### （a'）下部電極及びゲート電極形成工程

無アルカリガラス（コーニング社製7059）基板上に、Alを膜厚 $200\text{nm}$ 、さらにCrを膜厚 $50\text{nm}$ でスパッタリング法で形成したものを、通常のリソグラフィ技術とウェットエッチング技術により下部電極（陰極）22及びゲート電極のパターニングを行った。

【0063】工程（b）～工程（f）は実施例1と同様にして行う。

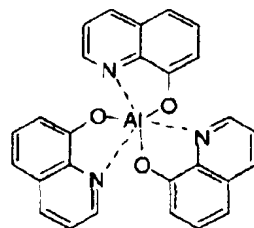
##### （g'）有機電界発光層成膜工程（青色発光セル）

引き続き、下部電極（陰極）の低仕事関数層を、以下の方法で形成した。工程（f）までで出来上がった駆動回路基板を、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、純水で水洗、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、蒸着領域及び電極取り出し部を規定するシャドウマスクを素子に密着させて、真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $2.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）以下になるまで排気した。下部電極の低仕事関数層として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚 $50\text{nm}$ となるように蒸着した。このマグネシウム合金の仕事関数は、 $3.6\text{eV}$ であった。

【0064】以下、図8に示す構造の白色発光機能を有する有機電界発光素子部分を作製した。実施例1の作製工程と同様にして、銅フタロシアニン（H1）から成る膜厚 $20\text{nm}$ の陽極バッファ層40と、4,4'-ビス〔N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ〕ビフェニル（H2）から成る膜厚 $60\text{nm}$ の正孔輸送層41を形成した。次に、青色発光機能を有する電子輸送層42のホスト材料として、以下の構造式に示す2-メチル-8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム2角錯体（E1）と、

【0065】

【化5】

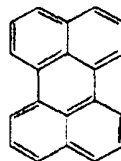


（E2）

【0066】ドーパ色素として以下の構造式に示すベリレン（D2）を、各々、別々のるつぼ

【0067】

【化6】



（D2）

【0068】を用いて2元蒸着を行った。この時のアルミニウム2核錯体のるつぼ温度は $300 \sim 320^\circ\text{C}$ の範囲で、ベリレンのるつぼ温度は $110 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.8 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $2.4 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）、蒸着速度は $0.2 \sim 0.3\text{nm/秒}$ で、膜厚 $45\text{nm}$ の青色発光層を正孔輸送層41の上に積層した。

【0069】最後に、電子注入層としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体（E2）を用いた。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は $270 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （約 $1.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ）、蒸着速度は $0.2 \sim 0.3\text{nm/秒}$ で、膜厚 $30\text{nm}$ の電子注入層を電子輸送層の上に積層した。上記の陽極バッファ層40、正孔輸送層41、電子輸送層42及び電子注入層43を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

##### 【0070】（h'）上部電極形成工程

続いて、上部電極（陽極）として、ITO膜を $150\text{nm}$ の膜厚で形成した。スパッタは通常のリソグラフィ法により、素子は加熱せずに行った。ITOのスパッタ条件としては、アルゴン-酸素の混合ガス（酸素濃度 $0.1\%$ ）、圧力 $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ （約 $0.4\text{Pa}$ ）、電力密度 $0.1\text{W/cm}^2$ 、ターゲットと基板間距離はプラズマダメージを防ぐために $10\text{cm}$ とした。この陽極の仕事関数は $4.7\text{eV}$ であった。

【0071】続いて、方法Aと同様にして、保護膜形成工程（i）を経た後、発光変換層として蛍光変換層を用いた他は実施例1と同様にして封止工程（j）を行い、全行程を完了させた。蛍光変換層としては青色発光はそのまま用いるので必要なく、緑色蛍光変換層に関してはクマリン6をPMMAに3重量%分散させたものを、赤色蛍光変換層としてはクマリン6を1重量%、フェノキ

サゾン660をPMMA中に2重量%分散させた後、透明平滑化層を積層して、全膜厚 $3\mu\text{m}$ で形成した。

【0072】上記の工程で完成した、有機電界発光素子を駆動させたところ、各蛍光変換層で変換された鮮明な赤、緑、青の発光が確認できた。

【0073】

【発明の効果】本発明においては、アクティブ・マトリクス回路及び有機電界発光セルを形成した絶縁性基板と、発光変換層を設けた透明支持基板を対向して設けることにより、優れた表示能力を有する有機電界発光素子を提供できるとともに、歩留まりがよく、コスト的にも有利なパネルを製造することができる。従って、本発明の有機電界発光パネルはフラットパネル・ディスプレイ（例えばOA用、FA用及びLA用コンピュータや壁掛けテレビ）の分野や計測機器類の表示パネルへの応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明に用いられる有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図3】本発明の有機電界発光素子の駆動用の回路例。

【図4】本発明の有機電界発光素子のTFT駆動回路平面図。

【図5】有機電界発光セルの一例を示した模式断面図。

【図6】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

【図7】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

【図8】有機電界発光セルの別の例を示した模式断面図。

図。

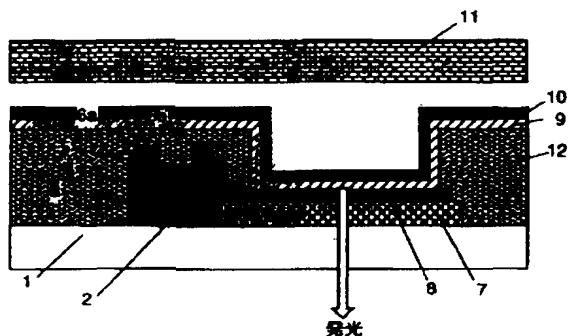
【図9】本発明の有機電界発光パネルの作製工程例。

【図10】本発明の有機電界発光パネルの作製工程例。

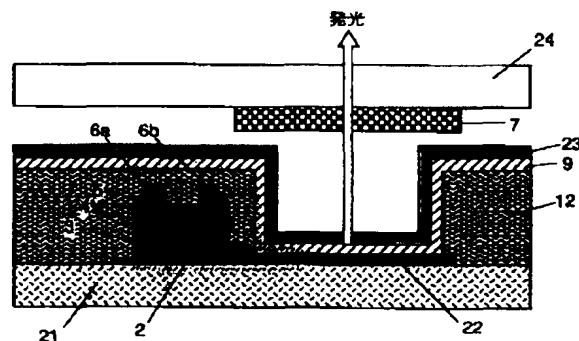
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 TFTのゲート電極
- 3 ゲート絶縁膜
- 4 半導体層
- 5 オーミックコンタクト層
- 6 a, 6 b ソース電極、ドレイン電極
- 7 発光変換層
- 8 陽極
- 9 有機発光層
- 10 陰極
- 11 背面板
- 21 絶縁基板
- 22 下部電極（陽極又は陰極）
- 23 上部電極（陰極又は陽極）
- 24 透明支持体
- 31, 32 TFT1, TFT2
- 33 蓄積用コンデンサ
- 34 走査線
- 35 データ線
- 36 コモン線
- 37 画素下部電極
- 38 ゲート絶縁膜/半導体層
- 40 陽極バッファ層
- 41 正孔輸送層
- 42, 42 a ~ 42 c 電子輸送層
- 43 電子注入層

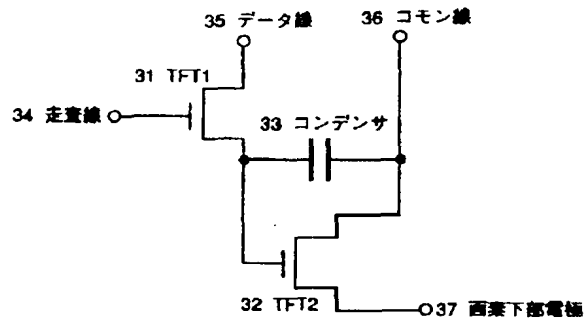
【図1】



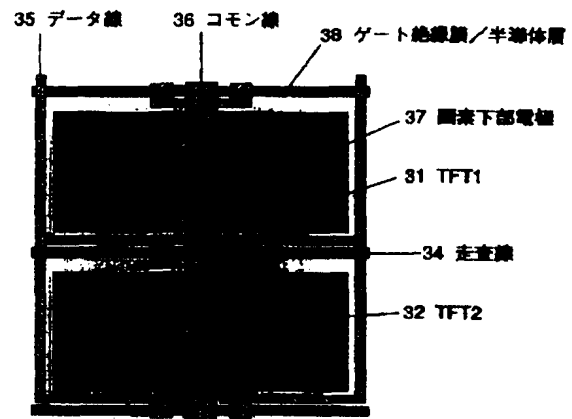
【図2】



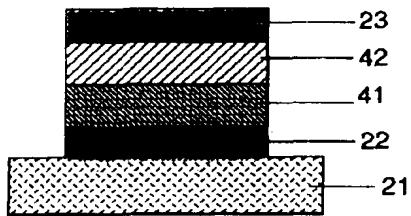
【図3】



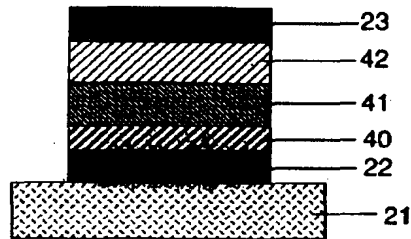
【図4】



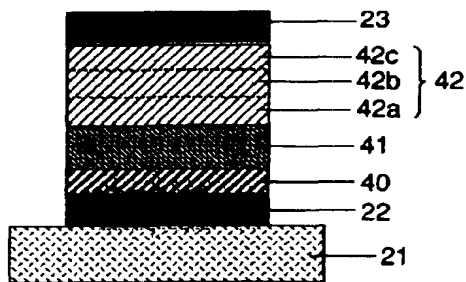
【図5】



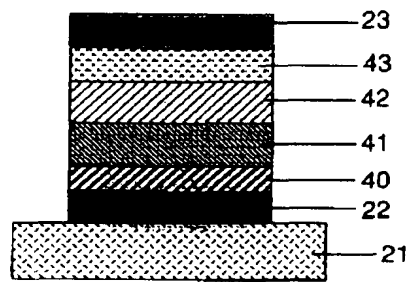
【図6】



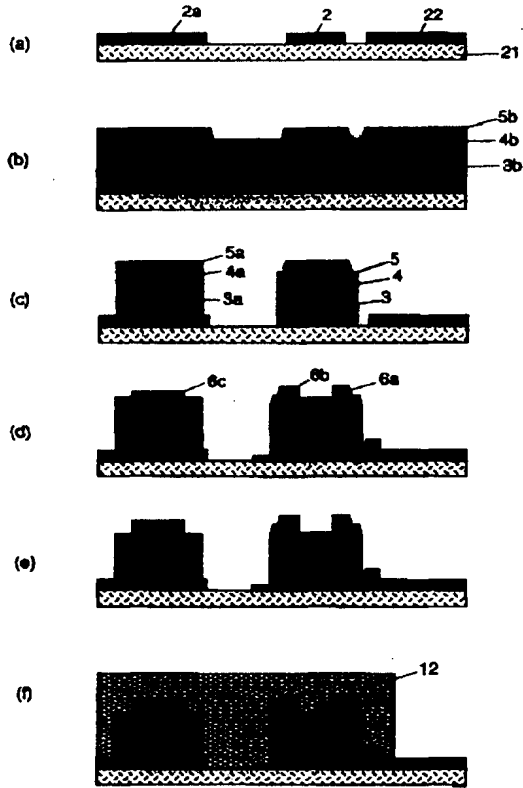
【図7】



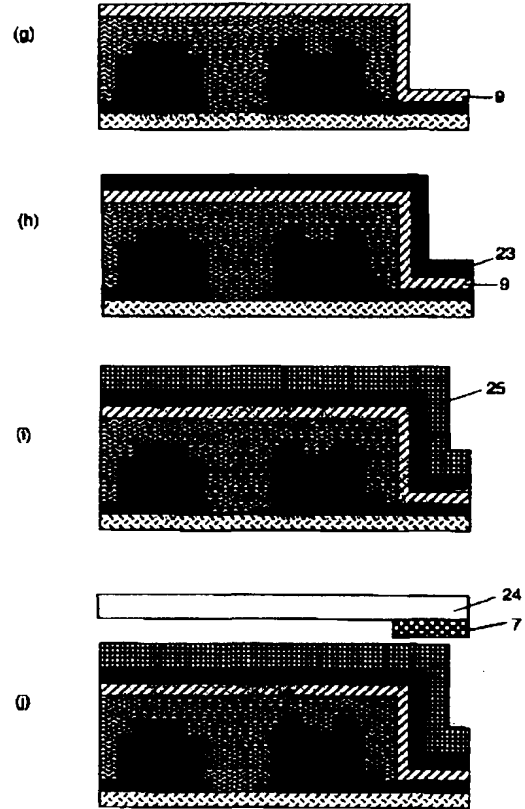
【図8】



【図9】



【図10】



(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Laid-Open No.: Hei 10-289784

(43) Laid-Open Date: October 27, 1998

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> Discrimination Mark

FI

H 05 B 33/12

H 05 B 33/12

G 09 F 9/30 365

G 09 F 9/30 365B

H 05 B 33/04

H 05 B 33/04

33/26

33/26

Request of Examination: not requested

The Number of Claims: 25 OL (14 pages in total)

(21) Application No.: Hei 9-95424

(22) Application Date: April 14, 1997

(71) Applicant: 000005968

Mitsubishi Chemical Corporation

2-5-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Yoshiharu SATO

c/o Mitsubishi Chemical Corporation

1000, Kamoshida-cho, Aobai-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(72) Inventor: Hiroyuki KANAI

c/o Mitsubishi Chemical Corporation

1000, Kamoshida-cho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken

(74) Agent: Patent Attorney: Koji HASEGAWA

(54) [Title of the Invention] Organic Electroluminescent Device

(57) [ABSTRACT] (Amended)

[Object] To manufacture, at low cost at a high yield, an organic electroluminescent device that has a great display capability

[Solution] An organic electroluminescent device characterized by providing opposed substrates: an insulating substrate with an active matrix circuit and an organic electroluminescent cell formed; and a



transparent supporting substrate with a luminescence conversion layer provided

[Scope of Claims]

[Claim 1] An organic electroluminescent device in which an organic electroluminescent cell comprising at least an organic light-emitting layer sandwiched between an anode and a cathode is provided on an insulating substrate, and an active matrix circuit for driving the organic electroluminescent cell is provided on the insulating substrate, characterized in that a transparent support is provided to be opposed to the insulating substrate, and an electroluminescence conversion layer for converting luminescence from the organic electroluminescent cell is provided on the transparent support.

[Claim 2] The organic electroluminescent device according to Claim 1, characterized in that the anode is provided on the insulating substrate side of the organic electroluminescent cell, the cathode is provided on the transparent support side of the organic electroluminescent cell, and the cathode has a transmittance of 60% or more in a visible region of 400 to 800 nm.

[Claim 3] The organic electroluminescent device according to Claim 2, characterized in that the cathode is a stack of a layer comprising a material that has a low work function of 4.0 eV or less and of a transparent conductive layer, and the low work function material layer has contact with the organic light-emitting layer.

[Claim 4] The organic electroluminescent device according to Claim 3, characterized in that the low work function material layer has a film thickness in the range of 1 to 100 nm.

[Claim 5] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 3 and 4, characterized in that the low work function material layer is selected from magnesium alloys and aluminum alloys.

[Claim 6] The organic electroluminescent device according to Claim 2, characterized in that the cathode is a stack of an interface layer in contact with the organic light-emitting layer and of a transparent conductive layer, and the interface layer comprises a fluoride or an oxide of an alkali metal or an alkaline-earth metal, and has a film thickness in the range of 0.2 to 10 nm.

[Claim 7] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 3 to 6, characterized in that the transparent conductive layer is selected from oxides of indium and/or tin, and zinc oxides.

[Claim 8] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 2 to 7, characterized in that the anode comprises a metal that has a work function of 4.6 eV or more.

[Claim 9] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 2 to 8, characterized in that the anode is a stack of a high work function metal layer that has a work

function of 4.6 eV or more and of a low resistance layer that has a resistivity of  $10^{-5}$   $\Omega\text{cm}$  or less, and the high work function metal layer has contact with the organic light-emitting layer.

[Claim 10] The organic electroluminescent device according to Claim 1, characterized in that the cathode is provided on the insulating substrate side of the organic electroluminescent cell, the anode is provided on the transparent support side of the organic electroluminescent cell, and the anode has a transmittance of 60% or more in a visible region of 400 to 800 nm.

[Claim 11] The organic electroluminescent device according to Claim 10, characterized in that the anode is selected from oxides of indium and/or tin, and zinc oxides.

[Claim 12] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 10 and 11, characterized in that the cathode is a stack of a low work function material layer that has a work function of 4.0 eV or less and of a low resistance layer that has a resistivity of  $10^{-5}$   $\Omega\text{cm}$  or less, and the low work function material layer has contact with the organic light-emitting layer.

[Claim 13] The organic electroluminescent device according to Claim 12, characterized in that the low work function material layer has a film thickness in the range of 2 to 100 nm.

[Claim 14] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 12 and 13, characterized in that the low work function material is selected from magnesium alloys and aluminum alloys.

[Claim 15] The organic electroluminescent device according to Claim 10, characterized in that the cathode is a stack of an interface layer in contact with the organic light-emitting layer and of a transparent conductive layer, and the interface layer comprises a fluoride or an oxide of an alkali metal or an alkaline-earth metal, and has a film thickness in the range of 0.2 to 10 nm.

[Claim 16] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 15, characterized in that the insulating substrate is a glass substrate.

[Claim 17] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 15, characterized in that the insulating substrate is a silicon substrate.

[Claim 18] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 17, characterized in that the active matrix circuit portion is coated with an insulating layer.

[Claim 19] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 18, characterized in that the outer surface of the organic electroluminescent cell is protected with a transparent insulating film.

[Claim 20] The organic electroluminescent device according to Claim 19, characterized in that the transparent insulating film comprises an inorganic oxide, an inorganic nitride, or a mixture thereof.

[Claim 21] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 19 and 20, characterized in that the transparent insulating film comprises a fluorine containing polymer.

[Claim 22] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 21, characterized in that the transparent support is a glass substrate.

[Claim 23] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 22, characterized in that the luminescence conversion layer comprises a color filter.

[Claim 24] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 22, characterized in that the luminescence conversion layer comprises a fluorescent conversion layer.

[Claim 25] The organic electroluminescent device according to any one of Claims 1 to 24, characterized in that the distance between the insulating substrate and the transparent support is in the range of 1 to 20  $\mu\text{m}$ .

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to an organic electroluminescent device, and more specifically to a thin film device that emits light by applying an electric field to a light-emitting layer composed of an organic compound.

[0002]

[Prior Art] Conventionally, as a thin-film electroluminescent (EL) element, an EL element that has an inorganic material of a Group II-VI compound semiconductor, such as ZnS, CaS, or SrS, doped with Mn or a rare-earth element (Eu, Ce, Tb, Sm, or the like) that serves as a luminescent center is common. However, EL elements manufactured from the inorganic materials described above have the problems of:

- 1) alternating driving required (50 to 1000 Hz)
- 2) high driving voltage (to 200 V)
- 3) difficulty in full color (in particular, problems with the blue colors)
- 4) high cost of peripheral driving circuits.

[0003] However, in these days, EL elements using organic thin films have been developed in order to improve the problems described above. In particular, in order to enhance the luminous efficiency, the type of electrode is optimized for the purpose of improving the efficiency of carrier injection from the electrode, and the development of an organic electroluminescent element provided with a hole transporting layer composed of an aromatic diamine and a light-emitting layer composed of an aluminum complex with an 8-hydroxyquinoline (Appl. Phys. Lett., vol. 51, p. 913 (1987)) significantly improves the luminous efficiency, as compared with a conventional EL

element using a single crystal such as anthracene, to approach practical characteristics.

[0004] In addition to electroluminescent elements using the low molecular-weight materials as described above, polymer materials such as poly (p-phenylenevinylene) (Nature, vol. 347, p. 539 (1990), etc.), poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy-1,4-phenylenevinylene)] (Appl. Phys. Lett., vol. 58, p. 1982 (1991), etc.), and poly(3-alkylthiophene) (Jpn. J. Appl. Phys, vol. 30, p. L1938 (1991) etc.) has been developed as materials for light-emitting layers, and an element in which low molecular-weight luminescent and electron-transfer materials are mixed in a polymer such as polyvinylcarbazole (Applied Physics, vol. 61, p. 1044 (1992)) has been also developed. In addition, for example, an aluminum complex with an 8-hydroxyquinoline as a host material is also doped with a fluorescent dye for laser, such as a coumarin (J. Appl. Phys., vol. 65, p. 3610 (1989)).

[0005] [Problem to be solved by the Invention] In order to use the above-described organic electroluminescent elements as display panels, matrix address systems (Japanese Patent Laid-Open No. 2-66873; Technical Search Report, Institute of Telecommunications Engineers, OME 89-46, 37 (1989)) are typically employed. However, as the number of pixels is increasing, decrease in luminance with decrease in duty ratio (Technical Search Report, Institute of Telecommunications Engineers, OME 88-47, 35 (1988)) and occurrences of crosstalk have been big problems from a practical standpoint. Further, as the number of scan lines, light has needed to be emitted at a high luminance instantaneously during dynamic driving, which results in increase in driving voltage and decrease in power conversion efficiency.

[0006] In order to solve the problems of the simple matrix driving system, it is considered that the organic electroluminescent elements can be driven by use of active matrix circuits (Japanese Patent Laid-Open No. 6-325869; Japanese Patent Laid-Open No. 7-122360; Japanese Patent Laid-Open No. 7-122361; Japanese Patent Laid-Open No. 7-122362; Japanese Patent Laid-Open No. 8-54836; Japanese Patent Laid-Open No. 8-330600). However, the cases of achieving full-color images have big problems.

[0007] Several types of full color systems have been proposed:

- 1) system of patterned organic light-emitting elements in a planar arrangement according to each luminescent color (RGB) (Appl. Phys. Lett., vol. 69, p. 3117 (1996))
- 2) system of using a microresonator structure (Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, p. L1234 (1995))
- 3) system of combining white light-emitting elements and color filters (Japanese Patent Laid-Open No. 7-142169)
- 4) system of combining blue light-emitting elements and fluorescent conversion layers (Japanese Patent Laid-Open No. 3-152897)

5) system of stacking RGB light-emitting layers (French Patent No. 2,728,082)

[0008] The system 1) has difficulty in application to organic layers in terms of the process, and the system 2) has the problems of an expensive half mirror required and variations in wavelength due to view angles. In the system 3), the stack structure requires insulation in a vertical direction among wirings for each light-emitting layer for RGB, which results in quite complicated wiring. Both of the systems 3) and 4) are currently able to be employed for full-color panels since allover organic layers can be formed in the systems 3) and 4).

[0009] For full-color panels, since the number of pixels on the level of the specification of QVGA ( $320 \times 240$  dots) or more is supposed, active matrix driving is used basically. A method is required for combining the systems 3) and 4) described above with active matrix circuits. In a method (Japanese Patent Laid-Open No. 6-325869) heretofore disclosed, an organic electroluminescent cell for each pixel is formed with an element (TFT) for an active matrix driving circuit on the same substrate, and a luminescence conversion layer (a color filter layer or a fluorescent conversion layer) is formed on the outside of or the element side of the substrate. FIG. 1 is a cross-section view schematically illustrating a structure example of a conventional typical organic electroluminescent device, where reference numerals 1, 2 to 6, 7, 8, 9, 10, and 11 denote a transparent substrate, a TFT, an electroluminescence conversion layer, an anode, an organic light-emitting layer, a cathode, and a back support, respectively.

[0010] However, considering the manufacturing process of the TFT, the step of manufacturing a fluorescence conversion layer follows the TFT formation. In order to prevent the already formed TFT from being damaged by a developer, such as an alkali, used for patterning of the luminescence conversion layer, a protective film for withstanding the wet process has to be formed over the TFT portion. In addition, considering the yield for panels, the yield of the entire panel is obtained by multiplying the TFT yield by the luminescence conversion layer yield, and will be thus expected to be lower correspondingly.

[0011]

[Means for Solving the Problem] The above-described yield problem with the manufacturing process is a problem that has to be overcome to achieve full-color panels. In view of the actual situation described above, it is an object of the inventor and others to provide an organic electroluminescent device that is able to be driven by active matrix driving and capable of full-color display without decreasing the manufacturing yield of the entire panel. More specifically, the present invention consists in an organic electroluminescent device in which an organic electroluminescent cell comprising at least an organic light-emitting layer sandwiched between an

anode and a cathode is provided on an insulating substrate, and an active matrix circuit for driving the organic electroluminescent cell is provided on the substrate, characterized in that a transparent support is provided to be opposed to the substrate, and an electroluminescence conversion layer for converting luminescence from the organic electroluminescent cell is provided on the transparent support.

[0012]

[Embodiments of the Invention] Hereinafter, an organic electroluminescent device according to the present invention will be described with reference to the accompanying drawings. FIG. 2 is a cross-section view schematically illustrating a structure example of a typical organic electroluminescent device used for the present invention, where reference numerals 21, 2 to 6, 22, 9, 23, and 24 denote a substrate, a TFT, a lower electrode, an organic light-emitting layer, an upper electrode, and a transparent support, respectively. The substrate 21 serves as a support for the organic electroluminescent cell and the TFT portion, and is preferably resistant to heat of 200°C or more in view of the manufacturing process for the TFT (deposition of amorphous silicon, a polycrystalline silicon, CdSe, and the like), for which a quartz or glass plate, a silicon wafer, or the like is used. In particular, the use of a silicon wafer has the advantage of being able to form polycrystalline silicon TFTs in advance with high a high definition. It is also possible to use an active matrix circuit other than TFTs for the present invention, and for example, active driving by metal/insulator/metal (MIM) elements is also possible. Amorphous silicon needs low process temperatures, and can be thus used with not only the substrates mentioned above but also resin substrates. However, since the case of resin substrate requires gas barrier properties, it is necessary to provide a gas barrier layer of a silicon oxide, a silicon nitride, or the like on at least one side of the substrate.

[0013] FIG. 2 shows a TFT structure, which is called an inversely staggered structure, and the TFT structure is composed of a gate electrode 2, a gate insulating film 3, a semiconductor layer 4, an ohmic contact layer 5, and source and drain electrodes 6a and 6b. While FIG. 2 shows only the last-stage TFT, at least two switching TFTs and one capacitor are required for active driving of the organic electroluminescent cell. A specific example of the circuit structure is shown in FIG. 3. FIG. 4 shows a schematic plan view of the active driving circuit in FIG. 3.

[0014] The organic electroluminescent cell forming each pixel and comprising an organic light-emitting layer 9 sandwiched between the lower electrode 22 and the upper electrode 23 is provided on the substrate 21. Since luminescence from the organic luminescent cell is extracted through the upper electrode, the upper electrode needs to have a transmittance of 60% or more in a

visible region (400 to 800 nm). In order to obtain luminescence from the organic light-emitting layer, holes and electrons injected from the respective electrodes need to be recombined in the organic light-emitting layer to excite the constituent molecules of the organic light-emitting layer. In the present invention, the following two types of methods for injecting charges are considered:

A. the lower electrode is made to serve as an anode, whereas the upper electrode is made to serve as a cathode

B. the lower electrode is made to serve as a cathode, whereas the upper electrode is made to serve as an anode

In each case of Method A and Method B, the upper electrode needs to be transparent in a visible region as described above. Hereinafter, the device structure in each method will be described in detail.

[0015] <Method A> Since the lower electrode (anode) requires no transparency, a metal that meets a work function required for hole injection is typically used for the lower electrode. It is desirable that the work function have a value of 4.6 eV or more, and metals that meet this value include, for example, according to Handbook of Chemistry (edited by Chemical Society of Japan, 3<sup>rd</sup> Edition, Basic Edition II, pp. 493-494, Maruzen, (1984)), metals such as gold, silver, copper, iridium, molybdenum, niobium, nickel, osmium, palladium, platinum, ruthenium, tantalum, and tungsten; alloys of the metals; metal oxides such as oxides of indium and/or tin (hereinafter, abbreviated as ITO); copper iodides; conductive polymers such as polypyrrole, polyaniline, poly(3-methylthiophene). In addition, in order to reduce the wiring resistance, it is also possible to stack the above-mentioned metal on other low-resistivity conductive material to reduce the resistance as a whole. The lower electrode typically has a film thickness of approximately 5 to 1000 nm, preferably 10 to 500 nm.

[0016] While a transparent electrode is necessary for the upper electrode (cathode), a material that has a work function of 4.0 eV or less is desirable in order to inject electrons efficiently. However, a transparent oxide conductor such as an ITO or a ZnO has a work function of 4.6 eV or more, which is difficult to use as a cathode. Thus, an effective method has been found where a material that has a work function of 4.0 eV or less is made thinner to such a degree that a sufficient transmittance is provided, and formed on the organic light-emitting layer, and the transparent conductive film is stacked thereon. As the above-mentioned material that has a low work function of 4.0 eV or less, likewise according to the Handbook of Chemistry, metals such as aluminum, barium, calcium, cerium, erbium, europium, gadolinium, hafnium, indium, lanthanum, magnesium, manganese, neodymium, scandium, samarium, yttrium, zinc, and zirconium; and alloy compositions

of these metals and the above-cited metals that have a work function of 4.6 eV or more are used. In addition, compound materials such as  $\text{LaB}_6$  are possible for this purpose. This low work function material layer has a film thickness of approximately 1 to 100 nm, preferably 0.5 to 50 nm to suit the transparency requirement. On this low work function material layer, the transparent conductive layer such as an ITO or a ZnO is stacked to have a film thickness of approximately 5 to 1000 nm, preferably 10 to 500 nm. For each lower electrode, an active driving circuit that has switching and memory functions is formed on the substrate, and the upper electrode may be thus deposited all over the display area.

[0017] Instead of the low work function material layer described above, an interface layer whose tunnel barrier effect facilitates electron injection from the anode to the light-emitting layer may be used. Materials used for this purpose include fluorides of alkali metals such as LiF and NaF, fluorides of alkali-earth metals such as  $\text{MgF}_2$  and  $\text{CaF}_2$ , oxides of alkali metals such as  $\text{Li}_2\text{O}$ , and oxides of alkali-earth metals such as MgO and BaO, it is preferable that the interface layer have a film thickness in the range of 0.2 to 10 nm since these materials are insulating materials.

[0018] As a method for forming the lower electrode or the upper electrode, resistance-heating or electron-beam vacuum deposition, sputtering, ECR sputtering, ion beam sputtering, or the like is used. Next, the structure of the organic light-emitting layer 9 will be described. While it is possible to form a single layer of a luminescent material, a structure including at least a hole transporting layer and an electron transporting layer is desirable in order to increase the luminous efficiency. FIG. 5 is a cross-section view schematically illustrating a structure example of a typical organic electroluminescent cell used for the present invention, where reference numerals 21, 22, 41, 42, and 23 denote substrate, a lower electrode (anode), a hole transporting layer, an electron transporting layer, and an upper electrode (cathode), respectively.

[0019] The conditions required for the material of the hole transporting layer 41 is that the material has a high efficiency of hole injection from the lower electrode 22 and can be transport the injected holes efficiently. To that end, the material is required to have a small ionization potential, be highly transparent to visible light, even have a large hole mobility, further have great stability, and is not likely to produce impurities leading to traps in manufacturing and in use. Besides the above-mentioned general requirements, the device further requires heat resistance in consideration of applications for in-vehicle displays. Thus, it is desirable that the material have a value of 70°C or more as  $T_g$ .

[0020] As such a hole transporting compound, aromatic amine compounds and the like are cited which are represented by, for example, an aromatic diamine compound coupled with a tertiary



aromatic amine unit such as 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane (Japanese Patent Laid-Open No. 59-194393); an aromatic amine that includes two or more tertiary amines and has two or more fused aromatic rings substituted for nitrogen atoms, which is represented by 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (Japanese Patent Laid-Open No. 5-234681); an aromatic triamine that is a derivative of triphenylbenzene and has a starburst structure (U.S. Patent No. 4,923,774); an aromatic diamine such as N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-biphenyl-4,4'-diamine (U.S. Patent No. 4,764,625);  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl- $\alpha,\alpha'$ -bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-p-xylene (Japanese Patent Laid-Open No. 3-269084); a triphenylamine derivative that is sterically asymmetrical as a whole (Japanese Patent Laid-Open No. 4-129271); a compound that has a plurality of aromatic diamino groups substituted for pyrenyl groups (Japanese Patent Laid-Open No. 4-175395); an aromatic diamine that has a tertiary aromatic amine unit coupled with an ethylene group (Japanese Patent Laid-Open No. 4-264189); an aromatic diamine that has a styryl structure (Japanese Patent Laid-Open No. 4-290851); a tertiary amine unit coupled with a thiophene group (Japanese Patent Laid-Open No. 4-304466); a starburst aromatic triamine (Japanese Patent Laid-Open No. 4-308688); a benzylphenyl compound (Japanese Patent Laid-Open No. 4-364153); a tertiary amine coupled with a florene group (Japanese Patent Laid-Open No. 5-25473); a triamine compound (Japanese Patent Laid-Open No. 5-239455); bisdipyridylaminobiphenyl (Japanese Patent Laid-Open No. 5-320634); a N, N, N - triphenylamine derivative (Japanese Patent Laid-Open No. 6-1972); an aromatic diamine that has a phenoxadine structure (Japanese Patent Laid-Open No. 7-138562); a diaminophenylphenanthridine derivative (Japanese Patent Laid-Open No. 7-252474); a hydrazone derivative (Japanese Patent Laid-Open No. 2-311591); a silazane derivative (U.S. Patent No. 4,950,950); a silanamine derivative (Japanese Patent Laid-Open No. 6-49079); a phosphamine derivative (Japanese Patent Laid-Open 6-25659); and a quinacridone compound. These compounds may be used alone or in combination as a mixture, if necessary.

[0021] In addition to the above-mentioned compounds, as the material for the hole transporting layer 41, polymer materials such as polyvinyl carbazoles and polysilanes (Appl. Phys. Lett., vol. 59, p. 2760, (1991)), polyphosphazenes (Japanese Patent Laid-Open No. 5-310949), polyamides (Japanese Patent Laid-Open No. 5-310949), polyvinyl triphenylamines (Japanese Patent Laid-Open No. 7-53953), a polymer that have a triphenylamine skeleton (Japanese Patent Laid-Open No. 4-133065), a polymer that has a triphenylamine unit coupled with a methylene group (Synthetic Metals, vol. 55-57, p.4163, (1993)), and a polymetacrylate containing an aromatic amine (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., vol.21, p.969, (1983)) are cited.

[0022] The hole transporting layer 41 is formed in such a way that the above-mentioned hole transporting material is laminated on the lower electrode 22 by coating or vacuum deposition. In the case of coating, the hole transporting layer 41 is formed in such a way that one or more hole transporting materials, and if necessary, an additive such as a binder resin or an agent for improving coating properties which traps no holes are added and dissolved to prepare a solution for coating, and the solution is coated on the anode 22 by a method such as spin coating and dried. Binder resins include polycarbonates, polyallylates, and polyesters. When a large amount of binder resin is added, the hole mobility is decreased. Therefore, a small amount of binder resin is desirable, and preferably 50 weight% or less.

[0023] In the case of vacuum deposition, the hole transporting material is put in a crucible placed in a vacuum chamber, the vacuum chamber is evacuated to approximately  $10^{-4}$  Pa with the use of an appropriate vacuum pump, the crucible is then heated to evaporate the hole transporting material, whereby forming the hole transporting layer 41 on the anode 2 on the substrate placed to be opposed to the crucible. In the case of forming the above-mentioned hole transporting layer 41, doping with metal complexes and/or metal salts with aromatic carboxylic acids (Japanese Patent Laid-Open No. 4-320484), benzophenone derivatives and thiobenzophenone derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 5-295361), or fullerenes (Japanese Patent Laid-Open No. 5-331458) as acceptors can be further carried out in concentrations of  $10^{-3}$  to 10 weight% to generate holes as free carriers and result in low voltage driving.

[0024] The hole transporting layer 41 typically has a film thickness of 10 to 300 nm, preferably 30 to 100 nm. In order to form such a thin film in a uniform manner, vacuum deposition is often used typically. In order to improve the contact of the hole transporting layer 41 with the lower electrode 22, an anode buffer layer 40 could be possibly provided as shown in FIG. 6. The conditions required for the material used for the anode buffer layer is that the material provides favorable contact with the anode, is able to form a uniform thin film, is thermally stable, that is, has a high melting point of 300°C or more and a high glass transition temperature of 100°C or more. Further, the conditions include that the material has a low ionization potential, has easiness of hole injection from the anode, and has a large hole mobility. For this purpose, organic compounds such as porphyrin derivatives and phthalocyanine compounds (Japanese Patent Laid-Open No. 63-295695), starburst aromatic triamines (Japanese Patent Laid-Open No. 4-308688), hydrazone compounds (Japanese Patent Laid-Open No. 4-320483), alkoxy-substituted aromatic diamine derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 4-220995), p-(9-anthryl)-N,N-di-p-tolyylaniline (Japanese Patent Laid-Open No. 3-111485), polythienylenevinylene and poly-p-phenylenevinylene (Japanese Patent

Laid-Open No. 4-145192); polyanilines (Appl. Phys. Lett., vol.64, p.1245, (1994)); sputtered carbon films (Japanese Patent Laid-Open No. 8-31573); and metal oxides such as a vanadium oxide, a ruthenium oxide, and a molybdenum oxide (43th lecture meeting of Applied Physics Related Association, 27a-SY-9, (1996)) have heretofore been reported.

[0025] The compounds that are often used as the above-described material of anode buffer layer include porphyrin compounds and phthalocyanine compounds. These compounds may have a central metal or may have no metal. Preferred specific examples of these compounds include the following compounds:

porphine;

5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine;

5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine cobalt(II);

5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine copper(II);

5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc(II);

5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine vanadium(IV) oxide;

5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine;

29H,31H-phthalocyanine;

copper(II) phthalocyanine;

zinc(II) phthalocyanine;

titanium phthalocyanineoxide;

magnesium phthalocyanine;

lead phthalocyanine; and

copper (II) 4,4',4'',4'''-tetraaza-29H,31H-phthalocyanine.

[0026] While it is also possible to form the anode buffer layer as a thin film in the same way as the hole transporting layer, sputtering, electron beam deposition, or plasma CVD is further used in the case of inorganic materials. The anode buffer layer 40 formed in this way typically has a film thickness of 3 to 100 nm, preferably 10 to 50 nm.

[0027] The electron transporting layer 42 is provided on the hole transporting layer 41. The electron transporting layer is formed by using a compound that is able to transport electrons from the cathode toward the hole transporting layer efficiently between the electrodes with an electric field applied. The electron transporting compound to be used for the electron transporting layer 42 is required to be a compound that has a high efficiency of electron injection from the upper electrode (cathode) 23 and is able to transport the injected electrons efficiently. To that end, the compound is required to have a large electron affinity, be highly transparent to visible light, even

have a large electron mobility, further have great stability, and is not likely to produce impurities leading to traps in manufacturing and in use.

[0028] The materials that meet these conditions include aromatic compounds such as tetraphenylbutadiene (Japanese Patent Laid-Open No. 57-51781), metal complexes such as an aluminum complex with 8-hydroxyquinoline (Japanese Patent Laid-Open No. 59-194393), a metal complex of 10-hydroxybenzo[h]quinoline (Japanese Patent Laid-Open No. 6-322362), a mixed ligand aluminum chelate complex (Japanese Patent Laid-Open No. 5-198377, Japanese Patent Laid-Open No. 5-198378, Japanese Patent Laid-Open No. 5-214332, Japanese Patent Laid-Open No. 6-172751), cyclopentadiene derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 2-289675), perinone derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 2-289676), oxadiazole derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 2-216791), bisstylylbenzene derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 1-245087, Japanese Patent Laid-Open No. 2-222484), perylene derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 2-189890, Japanese Patent Laid-Open No. 3-791), coumarin compounds (Japanese Patent Laid-Open No. 2-191694, Japanese Patent Laid-Open No. 3-792), rare earth complexes (Japanese Patent Laid-Open No. 1-256584), distylylpyridine derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 2-252793), p-phenylene compounds (Japanese Patent Laid-Open No. 3-33183), thiadiazolopyridine derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 3-37292), pyrrolopyridine derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 3-37293), naphthylidene derivatives (Japanese Patent Laid-Open No. 3-203982), and silol derivatives (70th spring annual meeting of Japan Chemical Association, 2D1 02 and 2D1 03, (1996)).

[0029] The electron transporting layer 42 typically has a film thickness 10 to 200 nm, preferably 30 to 100 nm. While the electron transporting layer can be also formed in the same way as the hole transporting layer, vacuum deposition is typically used. For the purposes of improving the luminous efficiency of an element as well as changing the luminescent color thereof, for example, an aluminum complex with an 8-hydroxyquinoline as a host material is also doped with a fluorescent dye for laser, such as a coumarin (J. Appl. Phys., vol. 65, p. 3610 (1989)). The advantages of this method include:

- 1) the improvement in luminous resulting from the efficiency high-efficiency fluorescent dye;
- 2) the variability in luminance efficiency by the selection of the fluorescent dye;
- 3) the availability of a fluorescent dye causing concentration quenching; and
- 4) the availability of a fluorescent dye that has poor thin film properties.

[0030] Also for the purpose of improving the lifetime of driving the element, it is effective to dope the above-mentioned electron transporting material as a host material with a fluorescent dye. The

emission property of the element, in particular, the driving stability can be significantly improved, for example, by using a metal complex, such as an aluminum complex with an 8-hydroxyquinoline, as a host material and doping the host material with 0.1 to 10 weight% of a naphthacene derivative (Japanese Patent Application No. 4-335087) represented by rubrene, a quinacridone derivative (Japanese Patent Application No. 5-70773), or a fused polycyclic aromatic ring (Japanese Patent Application No. 5-198377) such as perylene.

[0031] As the host material, for example, the above-mentioned electron transporting compounds are cited when the electron transporting layer 42 plays the role of the host material, the above-mentioned aromatic amine compounds and hydrazone compounds while when the hole transporting layer 41 plays the role of the host material. When the hole transporting layer and/or the electron transporting layer are doped with the above-mentioned dopant, each layer will be doped uniformly in the film thickness direction, but may have a concentration distribution in the film thickness direction. For example, only the vicinity of the interface between the electron transporting layer and the hole transporting layer may be doped, or in contrast, the vicinity of the interface between the electron transporting layer and the cathode may be doped.

[0032] In the present invention, the following two types of methods are considered for achieving full-color light emission. One of the two is a method of making the element emit white light and decomposing the white light into three colors of blue, green, and red with the use of a color filter as the luminescence conversion layer. The other one is a method of making the element emit blue light, and with a fluorescent conversion layer as the luminescence conversion layer, extracting the blue light as it is while carrying out color conversion of the blue light into green light and red light with the use of a green fluorescent material and a red fluorescent material, respectively, to obtain three colors of blue, green, and red. Accordingly, the organic light-emitting layer is required to have a layer structure that is capable of emitting white light or blue light. For this purpose, for example, the following layer structure can be employed to provide a light-emitting function to the electron transporting layer.

[0033] In the case of white light emission, as shown in FIG. 7, for example, when the electron transporting layer 42 is divided into three regions 42a, 42b, and 42c which are, from the close to the hole transporting layer 41, a blue light-emitting layer 42a, a green light-emitting layer 42b, and a red light-emitting layer 42c, the combination of luminescence from each layer can provide white light emission. The balance of the white color can be easily achieved by controlling the film thicknesses of the respective light-emitting layers from blue to red. As the material used for the light-emitting layer for each color, the host material used for the electron transporting layer

described above can be used further in combination with a doping dye.

[0034] In the case of blue light emission, the structures shown in FIGS. 5 and 6 can provide blue light emission by forming an electron transporting layer of a host material producing blue fluorescence among the already cited electron transporting layer materials, which is doped with a blue luminescent dye if necessary. For the way to further improve the luminous efficiency of the organic electroluminescent element, an electron injecting layer 43 can be further stacked on the electron transporting layer 42 (see FIG. 8). The compound to be used for this electron injecting layer 43 is required to have the easiness of electron injection from the cathode and have a larger electron transporting capability. Such electron transporting materials include the aluminum complex with an 8-hydroxyquinoline, already cited as an electron transporting material, oxadiazole derivatives (Appl. Phys. Lett., vol. 55, p. 1489 (1989), etc.) and systems of those derivatives dispersed in resins such as polymethylmethacrylate (PMMA) (Appl. Phys. Lett., vol. 61, p. 2793 (1992)), phenanthroline derivatives (Japanese Patent Application No. 5-331459), 2-t-butyl-9,10-N,N'-dicyanoanthraquinonediiimine (Phys. Stat. Sol. (a), vol. 142, p. 489 (1994)), an n-type hydrogenated amorphous silicon carbide, an n-type zinc sulfate, and an n-type zinc selenide. The electron injecting layer typically has a film thickness of 5 to 200 nm, preferably 10 to 100 nm.

[0035] <Method B> Since the lower electrode (cathode) requires no transparency, a metal that meets a work function required for electron injection is typically used for the lower electrode. Although it is desirable that the work function have a value of 4.0 eV or less, metals that meet this value is easily oxidized, and it is often the case that electron injection becomes difficult when oxide films are produced on the surfaces of the metals. In addition, it is believed that surface oxidation or corrosion is inevitable when patterning of the low work function metal is carried out by use of a wet process. Thus, it is desirable that only a surface part of the lower electrode be made to be the low work function material layer while the other large part is formed by using a low resistance metal, for example, copper or aluminum. This low work function material layer has a thickness of approximately 2 to 100 nm, preferably 5 to 50 nm.

[0036] In this case, it is possible to form the low work function material layer, for example, by vacuum deposition. As described in FIG. 2, the source and drain electrodes of the TFT for active driving is coated with an insulating protective film 12 in order to prevent a short circuit failure with the upper electrode. This insulating protective film covers the TFT entirely except for a portion of the lower electrode. The combination of the TFT part and this insulating protective film results in approximately 3  $\mu\text{m}$  in distance from the lower electrode to the top of the insulating protective film. The film thickness of the low work function material layer is quite thin as described above, and

breaking due to a step is easily caused at the wall edge in the case of vapor deposition. Therefore, only the part on the lower electrode is electrically connected. The part formed on the insulating protective film is electrically insulated, and will thus make no contribution to luminescence.

[0037] As the above-described low work function material, the materials cited in Method A are used. In addition, instead of the above low work function layer, the interface layer described in Method A can be used. While a transparent electrode is necessary for as the upper electrode (anode), a material that has a work function of 4.6 eV or more is desirable in order to inject holes efficiently. For this purpose, a transparent oxide conductive material such as ITO or ZnO is used. Before forming the upper electrode of the transparent oxide conductor, a metal (gold, palladium, or the like) that has a larger work function may be deposited to form a semi-transparent film, whereby improve the element characteristics.

[0038] As a method for forming the upper electrode, a method that is capable of deposition with a high coverage at a low degree of vacuum, such as sputtering, is desirable since it is necessary to deposit the upper electrode on the above-mentioned side wall of the insulating protective film without causing breaking due to a step. The upper transparent conductive layer is stacked to have a film thickness of approximately 5 to 1000 nm, preferably 10 to 500 nm. In addition, the upper electrode may be deposited all over the display area.

[0039] The structure of the organic light-emitting layer 9 has an inverse stacking sequence with respect to the layer structure described in Method A. In other words, the sequence of the substrate, the lower electrode, the electron transporting layer, the hole transporting layer, and the upper electrode is employed in the structure in FIG. 5. The same applies to the structures in FIGS. 6 and 7. Finally, the luminescence conversion layer 7 and the transparent support 24 with the layer 7 formed will be described. The role of the transparent support is to support the luminescence conversion layer and extract luminescence from the organic electroluminescent cell, and in addition, have the function of shielding from the air for sealing of the device. For this purpose, while glass, quartz, or resin coated with an appropriate gas barrier layer is used, a glass plate is preferable in view of cost, heat resistance, and chemical resistance.

[0040] As for the luminescence conversion layer, there are the two types of systems as described above. In the case of combining the luminescence conversion with a white light-emitting element, a color filter is formed as well as a black matrix on the transparent support. The forming method has no difference from the existing color filter techniques. In the case of a fluorescent conversion layer, a fluorescent dye dispersed in a resin medium is used instead of a pigment. It is also possible to provide a color filter function as well as the fluorescence conversion.

[0041] The insulating substrate for supporting the organic electroluminescent device and the transparent support with the luminescence conversion layer, which are manufactured as described above, are shielded from the air for sealing by use of an appropriate spacer and a thermosetting or photo-setting resin or the like. In this regard, it is preferable that a spacer of 1 to 20  $\mu\text{m}$  in size be used to define the distance between the insulating substrate and the transparent support. The distance less than 1  $\mu\text{m}$  has the possibility of damaging the device in handling, while the distance of 20  $\mu\text{m}$  or more causes, due to view angles, horizontal displacement between the light-emitting part formed by the organic electroluminescent device and the luminescence conversion layer on the transparent support.

[0042]

[Examples] Next, the present invention will be described more specifically with reference to examples. However, the present invention is not to be considered limited to the following description of the examples unless the scope of the present invention is not exceeded. Examples of manufacturing an organic electroluminescent device are shown below.

[0043] Example 1 (Method A)

In accordance with Method A, a device was manufactured according to the process described below. As for the design of TFT elements, in the circuit diagram shown in FIG. 3, the gate length and gate width of a first TFT were made to be 20 microns and 100 microns, respectively, and the gate length and gate width of a second TFT were made to be 20 microns and 600 microns, respectively. The pixel area and pixel spacing were made to be 600 microns  $\times$  600 microns and 800 microns  $\times$  800 microns, respectively, with an aperture ratio of 56%.

[0044] Each manufacturing step will be described below in accordance with FIG. 8.

(a) The Step of Forming Lower Electrode and Gate Electrode

On a non-alkali glass (Corning 7059) substrate, Al was vapor-deposited by resistance heating to have a film thickness of 200 nm, Au was further deposited on the Al film to have a film thickness of 20 nm. Then, patterning of the Al and Au films for the lower electrode (anode) 22 and the gate electrode was carried out by use of common photolithography and wet etching techniques. The measurement of the work function of this lower electrode (anode) by use of a surface analyzer (AC-1) from Riken Keiki Co., Ltd. showed 4.8 eV.

[0045] (b) The Step of Forming Gate Insulating Film, Semiconductor Layer, and Ohmic Contact Layer

The substrate manufactured in accordance with the step (a) was set in a plasma CVD system, and the respective layer 3b, 4b, and 5b were continuously formed under the conditions shown in Table 1



below.

[0046]

[Table 1]

[0047] (c) The Step of a-Si Patterning

The substrate was taken out from the above-mentioned plasma CVD system, and patterning of the a-Si was carried out by use of a common photolithography technique and plasma etching with SF<sub>6</sub> gas.

(d) The Step of Forming Source and Drain Electrode

Drain and source electrodes of a sequentially stacked Cr layer 50 nm and Al layer 100 nm were formed by use of a common photolithography technique and electron beam deposition.

[0048] (e) The Step of Etching Off n<sup>+</sup> a-Si Layer

With the source and drain electrodes as a mask, the a-Si layer etched by use of a common photolithography technique and plasma etching with SF<sub>6</sub> gas to form a channel. The evaluation for the a-Si TFT characteristics of the organic electroluminescent panel manufactured in accordance with the above-described steps (a) to (e) showed a mobility ( $\mu$ FE) of 0.5 cm<sup>2</sup>/V·sec and a threshold voltage of 3 V.

[0049] (f) The Step of Forming Insulating Film for Protecting Active Matrix Circuit

An alkali-developable transparent heat-resistant resist material (V-259PA from Nippon Steel Chemical Co., Ltd.) was used to form an insulating layer 1.3  $\mu$ m in film thickness by use of a common photolithography technique.

(g) The Step of Forming Organic Electroluminescent Layer (White Light Emitting Cell)

The driving circuit substrate up to the step (f) was subjected to ultrasonic cleaning with isopropyl alcohol, water washing with pure water, drying with dried nitrogen, and UV/ozone cleaning, then, a mask for limiting a portion subjected to deposition was closely attached to the substrate, the substrate with the mask was placed in a vapor deposition system, and the system was evacuated by use of an oil diffusion pump until the degree of vacuum was  $2 \times 10^{-6}$  Torr or less.

[0050] Then, an organic electroluminescent element portion that has the structure shown in FIG. 7 and has the function of emitting white light was manufactured. Copper phthalocyanine (H1) ( $\beta$ -crystal) shown below, put in a molybdenum boat placed in the above-mentioned vacuum system, was heated to carry out deposition. The deposition was carried out at a degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.3 nm/second to obtain the anode buffer layer 40 with a film thickness of 20 nm.

[0051]

[Chemical Formula 1]

[0052] Next, 4,4'-bis[N-(1-naphtyl)-N-phenylamino]biphenyl (H2) shown below, put in a ceramic crucible placed in the system.

[0053]

[Chemical Formula 2]

[0054] was heated by a tantalum wire heater around the crucible to carry out deposition. The temperature of the crucible at this point was controlled in the range of 250 to 260 °C. At a degree of vacuum of  $1.7 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.3 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.3 to 0.5 nm/sec during the deposition, the hole transporting layer 41 with a film thickness of 60 nm was obtained. As the material of the electron transporting layer 42a, which has the function of emitting blue light, an zinc complex with (E1) an oxadiazole, represented by the following the structure formula was deposited while the temperature of the crucible was controlled in the range of 200 to 210 °C.

[0055]

[Chemical Formula 3]

[0056] At a degree of vacuum of  $1.5 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.2 to 0.3 nm/sec during the deposition, the blue light-emitting layer was deposited to have a film thickness of 30 nm. Next, as the material forming the green light-emitting layer 42b, an aluminum complex (E2) with an 8-hydroxyquinoline was deposited in the same way. At this point, the temperature of the crucible was controlled in the range of 270 to 300 °C. At a degree of vacuum of  $1.5 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.0 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.1 to 0.2 nm/sec during the deposition, the green light-emitting layer 42b with a film thickness of 15 nm was stacked on the blue light-emitting layer 42a.

[0057] As a final layer for the light-emitting layer, or the red light-emitting layer 42c, an aluminum complex (E2) with an 8-hydroxyquinoline and 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran (DCM) (D1), represented by the following the structure formula, were use a host material and a doping dye, respectively.

[0058]

[Chemical Formula 4]

[0059] At this point, the temperatures of the crucibles of the aluminum complex with the 8-hydroxyquinoline and DCM were controlled in the range of 270 to 300 °C and the range of 100 to 110 °C. At a degree of vacuum of  $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (about  $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.1 nm/sec during the deposition, the red light-emitting layer 42c with a film thickness of 15 nm was stacked on the green light-emitting layer 42c. The amount of DCM contained in the aluminum

complex with the 8-hydroxyquinoline was 2 weight%. The temperature of the substrate was kept at room temperature during when the anode buffer layer 40, the hole transporting layer 41, and the respective electron transporting layer 42a to 42c were vapor-deposited.

[0060] (h) The Step of Forming Upper Electrode

Now, the mask of the device up to the deposition of the electron transporting layer 42 was replaced by a shadow mask for defining a portion to be subjected to deposition of the upper electrode and an electrode extracting portion, the shadow mask was then closely attached to the device and placed in another vacuum deposition system, the system was evacuated in the same way as in the case of the organic layers until the degree of vacuum was  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa). Subsequently, as the cathode 4, an alloy electrode of magnesium and silver was deposited by simultaneous dual deposition to have a film thickness of 20 nm. The deposition was carried out with the use of a molybdenum boat at a degree of vacuum of  $5 \times 10^{-6}$  Torr (about  $6.7 \times 10^{-4}$  Pa) for a deposition period of 3 minutes and 20 seconds. In addition, the atomic ratio of magnesium to silver was 10 : 1.4. The magnesium alloy of this composition had a work function of 3.6 eV. Then, the device was moved to a sputtering system, an ITO film 150 nm in film thickness was stacked on the magnesium-silver alloy film to complete the upper electrode 23. The sputtering was carried out by normal RF magnetron sputtering without heating the device. The conditions for sputtering of the ITO were a mixed gas of argon and oxygen (oxygen concentration: 0.1%), a pressure of  $3 \times 10^{-3}$  Torr (about 0.4 Pa), and a power density of 0.1 W/cm<sup>2</sup>, and the distance between the target and the substrate was made to be 10 cm for preventing plasma damage. The ITO film obtained in this way had a work function of 4.7 eV.

[0061] (i) The Step of Forming Protective Film

On the device up to the formation of the upper electrode, a transparent SiO<sub>2</sub> protective film 1000 nm in film thickness was further formed with the use of a target of SiO<sub>2</sub> in the same sputtering system.

(j) The Sealing Step

The device up to the step (i) was taken out in a box filled with dried nitrogen, a glass substrate that has patterned color filters (blue, green, and red) as luminescence conversion layers to correspond to the electrode pattern of the organic electroluminescent cell was aligned with the substrate that has the TFT and the organic light-emitting cell with a photo-setting resin coated on a peripheral portion of the substrate, and UV light exposure was then carried out to complete a curing treatment. At this point, the distance between the organic light-emitting cell and the color filter substrate was set at 5 μm by dispersing silica beads 5 μm in diameter in the photo-setting resin. The color filters

were formed with the use of color resists in accordance with a commonly known method, and a transparent smoothing layer is provided thereon so that the total thickness was 3  $\mu\text{m}$ .

[0062] When the organic electroluminescent device completed in accordance with the steps described above was driven, red, green, and blue light emissions obtained by conversion with the use of each color filter layer were able to be confirmed. In addition, full-color images were able to be achieved by gray-scale control of the luminance of each sub-pixel for blue, green, and red.

#### Example 2 (Method B)

In accordance with Method B, a device was manufactured according to the process described below. The design of TFT elements is the same as that in Example 1. Each manufacturing step will be described below in accordance with FIG. 8.

##### (a') The Step of Forming Lower Electrode and Gate Electrode

On a non-alkali glass (Corning 7059) substrate, an Al film and further a Cr film were formed by sputtering to have film thicknesses of 200 nm and 50 nm, respectively, and patterning of the Al and Au films for the lower electrode (cathode) 22 and the gate electrode was carried out by use of common photolithography and wet etching techniques.

[0063] The steps (b) to (f) are carried out in the same way as in Example 1.

##### (g') The Step of Forming Organic Electroluminescent Layer (Blue Light Emitting Cell)

Subsequently, the low work function layer for the lower electrode (cathode) was formed by use of the following method. The driving circuit substrate up to the step (f) was subjected to ultrasonic cleaning with isopropyl alcohol, water washing with pure water, drying with dried nitrogen, and UV/ozone cleaning, then, a mask for defining a portion subjected to deposition and an electron extracting portion was closely attached to the substrate, the substrate with the mask was placed in a vapor deposition system, and the system was evacuated in the same way as in the case of the organic layers until the degree of vacuum was  $2 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) or less. As the low work function layer for the lower electrode, an alloy electrode of magnesium and silver was deposited by simultaneous dual deposition to have a film thickness of 50 nm. This magnesium alloy had a work function of 3.6 eV.

[0064] Then, an organic electroluminescent element portion that has the structure shown in FIG. 8 and has the function of emitting white light was manufactured. In the same way as in the manufacturing step in Example 1, the anode buffer layer 40 composed of copper phthalocyanine (H1), 20 nm in film thickness, and the hole transporting layer 41 composed of 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (H2), 60 nm in film thickness, were formed. Next, an aluminum dinuclear complex (E1) with an 8-hydroxyquinoline, represented by the

following structure formula, as a host material for the electron transporting layer 42 that has the function of emitting blue light

[0065]

[Chemical Formula 5]

[0066] and perylene (D2) as a doping dye, represented by the following structure formula,

[0067]

[Chemical Formula 6]

[0068] were dual deposited each with the use of separate crucibles. At this point, the temperatures of the crucibles of the aluminum dinuclear complex and the perylene were controlled in the range of 300 to 320 °C and the range of 110 to 120 °C, respectively. At a degree of vacuum of  $1.8 \times 10^{-6}$  Torr (about  $2.4 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.2 to 0.3 nm/sec during the deposition, the blue light-emitting layer with a film thickness of 45 nm was stacked on the hole transporting layer 41.

[0069] Finally, an aluminum complex (E2) with an 8-hydroxyquinoline was used as an electron injecting layer. At this point, the temperature of the crucible of the aluminum complex with the 8-hydroxyquinoline was controlled in the range of 270 to 280 °C. At a degree of vacuum of  $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (about  $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) and a deposition rate of 0.2 to 0.3 nm/sec during the deposition, the electron injecting layer with a film thickness of 30 nm was stacked on the electron transporting layer. The temperature of the substrate was kept at room temperature during when the anode buffer layer 40, the hole transporting layer 41, the electron transporting layer 42, and the electron injecting layer 43 were vapor-deposited.

[0070] (h') The Step of Forming Upper Electrode

Subsequently, as the upper electrode (anode), an ITO film was formed to have a film thickness of 150 nm. The sputtering was carried out by normal RF magnetron sputtering without heating the device. The conditions for sputtering of the ITO were a mixed gas of argon and oxygen (oxygen concentration: 0.1%), a pressure of  $3 \times 10^{-3}$  Torr (about 0.4 Pa), and a power density of 0.1 W/cm<sup>2</sup>, and the distance between the target and the substrate was made to be 10 cm for preventing plasma damage. The ITO film obtained in this way had a work function of 4.7 eV.

[0071] Subsequently, after the step (i) of forming the protective film in the same way as in Method A, the sealing step (j) was carried out in the same way as in Example A except that a fluorescent conversion layer was used as the luminescence conversion layer, whereby completing all of the steps. No fluorescent conversion layer was necessary for blue light emission since the blue luminescence was used as it was, 3 weight% of coumarin 6 dispersed in PMMA was used for a green fluorescent conversion layer, and 1 weight% of coumarin 6 and 2 weight% of phenoxazone

660 dispersed in PMMA were used for a red fluorescent conversion layer. Then, a transparent smoothing layer was stacked to form the luminescence conversion layer with a total film thickness of 3  $\mu\text{m}$ .

[0072] When the organic electroluminescent device completed in accordance with the steps described above was driven, clear red, green, and blue light emissions obtained by conversion with the use of each fluorescent conversion layer were able to be confirmed.

[0073]

#### [Advantage of the Invention]

According to the present invention, by providing opposed substrates: an insulating substrate with an active matrix circuit and an organic electroluminescent cell formed; and a transparent supporting substrate with a luminescence conversion layer provided, an organic electroluminescent device that has a great display capability can be provided, and a panel that is advantageous in terms of cost can be manufactured at a high yield. Accordingly, the organic electroluminescent panel according to the present invention is considered to be applied to the field of flat panel displays (for example, displays for OA, FA, and LA computers and wall-hanging televisions), and display panels of measurement instruments, and provides great technical value.

#### [Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] a schematic cross-section view illustrating an example of an organic electroluminescent device according to the present invention

[FIG. 2] a schematic cross-section view illustrating an example of an organic electroluminescent device used for the present invention

[FIG. 3] an example of a circuit for driving an organic electroluminescent device according to the present invention

[FIG. 4] a plan view of a TFT driving circuit for an organic electroluminescent device according to the present invention

[FIG. 5] a schematic cross-section view illustrating an example of an organic electroluminescent cell

[FIG. 6] a schematic cross-section view illustrating another example of an organic electroluminescent cell

[FIG. 7] a schematic cross-section view illustrating another example of an organic electroluminescent cell

[FIG. 8] a schematic cross-section view illustrating another example of an organic electroluminescent cell

[FIG. 9] an example of a manufacturing process for an organic electroluminescent panel according to the present invention

[FIG. 10] the example of the manufacturing process for an organic electroluminescent panel according to the present invention

[Explanation of the Reference Numerals and Signs]

- 1 transparent substrate
- 2 gate electrode of TFT
- 3 gate insulating film
- 4 semiconductor layer
- 5 ohmic contact layer
- 6a, 6b source electrode drain electrode
- 7 luminescence conversion layer
- 8 anode
- 9 organic light-emitting layer
- 10 cathode
- 11 back plate
- 21 insulating substrate
- 22 lower electrode (anode or cathode)
- 23 upper electrode (cathode or anode)
- 24 transparent support
- 31, 32 TFT1, TFT2
- 33 capacitor for storage
- 34 scan line
- 35 data line
- 36 common line
- 37 pixel lower electrode
- 38 gate insulating film/semiconductor layer
- 40 anode buffer layer
- 41 hole transporting layer
- 42, 42a to 42c electron transporting layer
- 43 electron injecting layer